

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE POSGRADO**



**INSERCIÓN DE NANOTUBOS DE ARCILLA Y SU EFECTO EN LAS  
PROPIEDADES DE MATRICES PORCELÁNICAS**

**Por**

**CARLOS ADRIÁN PADILLA VALDIVIA**

**TESIS**

**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE MESTRÍA EN CIENCIAS DE  
LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

**CD. UNIVERSITARIA, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L. JUNIO 2021**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE POSGRADO**



**INSERCIÓN DE NANOTUBOS DE ARCILLA Y SU EFECTO EN LAS  
PROPIEDADES DE MATRICES PORCELÁNICAS**

**Por**

**CARLOS ADRIÁN PADILLA VALDIVIA**

**TESIS**

**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE MESTRÍA EN CIENCIAS DE  
LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

**CD. UNIVERSITARIA, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L. JUNIO 2021**



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

**Universidad Autónoma de Nuevo León**  
**Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica**  
**Subdirección de Estudios de Posgrado**

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis **“Inserción de Nanotubos de Arcilla y su Efecto en las Propiedades de Matrices Porcelánicas”**, realizada por el alumno Carlos Adrián Padilla Valdivia, con número de matrícula 2032346, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en Materiales.

El Comité de Tesis

Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos  
Director

Dra. María del Refugio Lara Banda  
Co-Director

Dr. José Eulalio Contreras de León  
Revisor

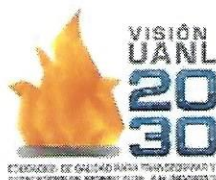
Dr. Jesús Fernando López Perales  
Revisor

Vo. Bo.

  
Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado

148

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Junio de 2021





# DEDICATORIA

## Dedicatoria

### **A mi familia.**

A mis padres, por su apoyo incondicional en cada momento y por creer en mi capacidad siempre.

A mi abuela por siempre estar ahí para mí y a mi abuelo que desde el cielo me cuida y guía mis pasos.

A mi niña Aitana, que fue el motor impulsor.

A el Dr. Edén por todos sus consejos, asesoría y principalmente por su amistad sincera.



# AGRADECIMIENTOS

## Agradecimientos

A la UANL al igual que a la FIME por mi formación, tanto académica, personal y profesional.

Al Conacyt por el sustento económico para estudiar la maestría.

Agradecerle infinitamente a mi asesor Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos por sus consejos, enseñanza y amistad durante todo este tiempo, al Dr. Jesús Fernando López Perales por sus consejos y apoyo durante toda la etapa de tesis, a mi Co-asesora la Dra. María del Refugio Lara Banda, por todo su apoyo, aportes y tiempo de dedicación. Al Dr. José Eulalio Contreras de León por su apoyo durante toda la etapa de tesis.

A todas las personas que mediante una forma u otra han puesto su granito de arena y me han apoyado para la culminación de esta etapa.

Agradecer a todos los profesores de FIME que aportaron sus conocimientos, experiencias y su apoyo durante todo este tiempo.

El surgimiento de nuevas técnicas para mejorar a los materiales cerámicos tradicionales ha estado latente en los últimos años. Hoy en día, la búsqueda y el desarrollo de materiales porcelánicos con alta eficiencia en servicio requieren especial atención y representa un gran reto para la industria cerámica.

Desde su surgimiento, la porcelana aplicada a la industria de la generación, transformación y distribución de la energía eléctrica ha evolucionado a pasos agigantados desarrollando interesantes características tales como, alta estabilidad térmica, buena resistencia al desgaste, erosión, corrosión y comportamiento aislante eléctrico e impermeabilidad, entre otras. Sin embargo, actualmente, el estudio del sistema porcelánico triaxial silicoso (arcilla-feldespatocuarzo) con aplicación en la industria de la energía eléctrica responde a las elevadas exigencias a las que están expuestos durante el servicio.

Hoy sabemos de las bondades y alcances de los procesos que hacen uso de la Nanotecnología. Los materiales nanoestructurados han revolucionado a la industria cerámica por ser una clara alternativa para resolver los problemas cotidianos tanto de la cerámica tradicional como la avanzada. El reforzamiento de un material cerámico a través de un componente nanométrico es esperado que resulte en el aumento de propiedades y surgimiento de otras nuevas, que incrementarán el desempeño del producto durante el servicio.

Considerando lo anteriormente expresado, la importancia de la presente investigación estriba en que la adición de nano-arcillas en matrices porcelánicas, es considerada una idea visionaria para dar un paso adelante en el mejoramiento de propiedades físicas, químicas y mecánicas que les permita a los aisladores cerámicos porcelánicos un desempeño sobresaliente durante servicio.



## PRÓLOGO

El reforzamiento de la matriz porcelánica mediante la adición de nano-arcillas para aplicaciones en la industria de los aisladores eléctricos prácticamente no ha sido explorada, ni considerada como línea de investigación.

Me siento sumamente satisfecho y honrado de haber tenido la oportunidad de dirigir la tesis del estudiante Carlos Adrián Padilla Valdivia quien demostró en todo momento tenacidad en el trabajo, un ímpetu por hacer las cosas al más alto nivel y un sentido de profesionalismo elevado y ser un estudiante serio y responsable.

**Edén Amaral Rodríguez C.**

Ciudad Universitaria

Junio 2021



# ÍNDICE

Dedicatoria	I
Agradecimientos	II
Prólogo	III
Resumen	3
Capítulo I.	3
Introducción	3
Objetivo General:	7
Objetivos Específicos:	7
Hipótesis:	8
Justificación:	8
Capítulo II.	9
Estado del Arte:	9
2.1 Generalidades de los materiales cerámicos y el sistema triaxial (arcilla. cuarzo. feldespato).....	9
2.2 Porcelana Triaxial de grado eléctrico .....	12
2.3 Materias Primas del sistema triaxial porcelánicos .....	15
2.4 Formación y evolución de la microestructura de una porcelana triaxial	





# ÍNDICE

2.5 Propiedades dieléctricas de la porcelana triaxial .....	31
2.6 Influencia de la inserción aditivos en las propiedades de la porcelana triaxial	34
2.6.1 Inserción de aditivos en la porcelana eléctrica .....	34
2.7 Proceso de conformado de una porcelana triaxial .....	36
2.7.1 Proceso de manufactura de materiales cerámicos .....	37
2.7.1.1 Casting .....	37
2.7.1.2 Extrusión .....	37
2.7.1.3 Prensado .....	38
2.7.1.4 Prensado Uniaxial .....	39
2.7.1.5 Secado .....	40
2.7.1.6 Esmaltado .....	41
2.7.1.7 Sinterizado .....	41
2.8 Nanotecnología en cerámicos .....	42
2.9 Conceptos generales de la nanotecnología .....	42
2.9.1 La nanotecnología en la cerámica triaxial .....	43
2.9.2 Adición de nano partículas en porcelana dental .....	44
2.9.3 Adición de nano partículas en la porcelana eléctrica .....	45
2.10 Utilización de Nano-arcillas .....	47
Capítulo 3. ....	49
Metodología Experimental .....	49



# ÍNDICE

3.1 Materias Primas .....	49
3.2 Caracterización de las materias primas .....	50
3.2.1 Caracterización por fluorescencia de rayos-X (FRX) .....	50
3.2.2 Caracterización por rayos-X.....	52
3.2.3 Caracterización de la nano haloisita (nH).....	55
3.3 Diseño de las formulaciones experimentales .....	57
3.4 Proceso de elaboración de las probetas porcelánicas experimentales	58
3.5 Análisis de las probetas porcelánicas .....	62
3.5.1 Evaluación de las propiedades físicas .....	62
3.6 Análisis de fases .....	65
3.6.1 Análisis microestructural .....	66
3.6.2 Microdureza .....	68
Capítulo 4. ....	70
Análisis y discusión de resultados .....	70
Introducción .....	70
4.1 Propiedades físicas de las probetas porcelánicas. ....	70
4.1.1 Densidad en bulto, porosidad aparente y absorción de agua .....	70
4.1.2 Evaluación de las probetas porcelánicas a la resistencia a la compresión en frío (CCS).....	73
4.2 Análisis microestructural .....	74
4.2.1 Microestructura de las muestras porcelánicas .....	76



# ÍNDICE

4.3 Evaluación de microdureza en las muestras porcelánicas sinterizadas	81
---	----

4.4 Evaluación de la tenacidad a la fractura ( $K_{Ic}$ ) en las muestras porcelánicas sinterizadas .....	83
---	----

Conclusiones .....	85
--------------------	----

Recomendaciones .....	86
-----------------------	----

Referencias Bibliográficas .....	87
----------------------------------	----

Listado de Figuras .....	93
--------------------------	----

Listado de Tablas .....	96
-------------------------	----

## Resumen

En la presente investigación realizada se exponen los resultados del estudio de la inserción de nano tubos de arcilla tipo haloisita y su efecto en las propiedades y microestructura de matrices porcelánicas. Primeramente, se realiza una revisión bibliográfica, luego se expone la metodología experimental seguida para el conformado de las probetas porcelánicas triaxiales mediante el prensado uniaxial en seco. Posteriormente al proceso de conformado, se llevó a cabo el último paso en el proceso de obtención de las probetas porcelánicas, la sinterización. Las probetas porcelánicas sinterizadas fueron caracterizadas a través de las pruebas físicas (densidad, porosidad y absorción de agua).

Así mismo, se llevaron a cabo análisis microestructurales y de fases a través de microscopia electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos-X (DR-X), mientras que las propiedades mecánicas se evaluaron mediante el ensayo de resistencia a la compresión en frío (CCS), microdureza y tenacidad a la fractura ( $K_{Ic}$ ).

Como resultados obtuvimos que la inserción de nano tubos de arcilla incrementaron el reforzamiento mecánico del sistema porcelánico triaxial evaluado, mostrando ser una opción tecnológicamente factible para incrementar el comportamiento final de productos de porcelana triaxial de grado eléctrico.

## Capítulo I.

### Introducción

Desde el comienzo de la historia del hombre, los materiales cerámicos han acompañado la evolución de éste. En un inicio, los materiales cerámicos solo se les empleaba como decoración; posteriormente, gracias a la evolución tecnológica que han tenido estos materiales, hoy en día se les puede ver en un sin número de aplicaciones avanzadas relacionados en temas ingenieriles, tales como en componentes para la industria electrónica, eléctrica y construcción.

En sus inicios, los griegos llamaban “keramos” o “keramicos” a los materiales cerámicos ya que su significado hacía alusión al arte de confeccionar vasijas y otros cuerpos de arcillas mediante la influencia del calor, lo cual hoy en día es catalogado como cerámica tradicional. Con el desarrollo tecnológico e industrial cada día se hace un mayor uso de los materiales cerámicos en donde se involucran conceptos mucho más complejos que los descritos en la cerámica tradicional. En los tiempos de hoy, la utilización de materiales cerámicos tradicionales como avanzados, ha mostrado una ascendente importancia en nuestra sociedad, esencialmente por las propiedades, características y comportamiento tanto mecánico, dieléctrico, físico como su gran estabilidad química que éstos presentan respecto a otros materiales como metales y polímeros.

En el estado de Nuevo León, se hallan varias empresas muy importantes, dedicadas al desarrollo de productos cerámicos para disímiles aplicaciones. En la figura 1, se muestra un mapa donde se encuentran localizadas las principales industrias en el estado.

Una de las líneas de investigación concernientes a la cerámica tradicional que ha emergido con gran fuerza en los últimos años, está relacionada con el estudio de los sistemas porcelánicos para diversas aplicaciones. En específico, uno de

## CAPÍTULO I

los sistemas porcelánicos más estudiados, es el sistema porcelánico triaxial con de grado eléctrico, usados en la conformación de dispositivos eléctricos para su uso como aisladores eléctricos en la distribución energía, así como cortacircuitos de transformadores eléctricos.



**Figura 1.** Principales empresas dentro del estado dedicadas a la producción de cerámicos.

La porcelana triaxial ha sido estudiada exhaustivamente a través de los años gracias a su variedad en uso y al confort que ha brindado a la vida del ser humano. El cuerpo de esta porcelana está compuesto principalmente por una mezcla de 50 % en peso de arcilla (comúnmente caolín  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ), 25% en peso de feldespato (sódico o potásico) y un 25% en peso de un material de relleno, cual es usado mayormente el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ). Típicamente la microestructura final de la porcelana triaxial consiste en granos de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y de mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) embebidos en una matriz vítrea.

Bajo esta composición ternaria (arcilla-cuarzo-feldespato), la porcelana de grado eléctrico es catalogada dentro del sistema triaxial [1–3]. La porcelana grado eléctrico ha ido evolucionando tecnológicamente con el pasar de los años, desde su composición de materias primas, pasando por su proceso de conformación y los rasgos microestructurales para la obtención de un desempeño óptimo en el producto final.

Debido a las excelentes características que ha mostrado la porcelana triaxial de grado eléctrico, tales como un alto desempeño dieléctrico y mecánico (con la exclusión de la resistencia al impacto), una elevada vitrificación de la matriz que disminuye la absorción de agua, resistencia a aceites y vapores entre otros, facilidad de conformación en diferentes geometrías, un llamativo aspecto, cualidades refractarias y ser relativamente baratas, se ha ganado un alto valor en la industria eléctrica. Asociado a esto, las porcelanas triaxiales presentan un mejor desempeño que otros materiales orgánicos que han sido usados como aislantes eléctricos, ya que poseen una mejor estabilidad química en ambientes agresivos, durabilidad a elevadas temperaturas, resistencia contra clima húmedo o contaminados y no sufren degradación por la radiación ultra violeta.

Varios estudios reportados en la literatura se han enfocado en el desarrollo de porcelanas eléctricas de alta resistencia mecánica, siendo las líneas más investigadas, el reforzamiento de la matriz mediante cambios microestructurales, la inserción de distintos tipos de partículas cerámicas a distintos tamaños y al diseño de nuevas formulaciones de esmalte.

Otros estudios se han enfocado en el mejoramiento de propiedades físicas de las porcelanas a través del proceso de molienda [4] (reducción del tamaño de partícula), modificación del tratamiento térmico y a mejores distribuciones de tamaños de partículas e inclusive al desarrollo de esmaltes con mejores resistencias como anteriormente fue mencionado [5].

Actualmente, con el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología, se han creado nuevas vías de solución para mejorar las características y desempeño de los materiales. En el área de los cerámicos han emergido nuevas alternativas basada en conceptos nanotecnológicos para el mejoramiento de las propiedades mecánicas que pudieran aplicarse a las porcelanas eléctricas. Algunos de estos estudios hacen mención a la incorporación de pequeñas proporciones de aditivos a nivel nanométrico para beneficiar la formación de fases con mejores propiedades mecánicas, térmicas, químicas y físicas [4–7].

Estas investigaciones han demostrado que el uso de estas nanopartículas tributa de manera significativa en las características y propiedades finales de los materiales cerámicos. Como consecuencia se deriva y vislumbra la continuidad de las investigaciones relacionadas a la búsqueda de nuevas opciones innovadoras en temas nanotecnología que permitan la mejora de productos existentes y el desarrollo de nuevos materiales, así como nuevas aplicaciones. Por otro lado, se encontraron reportes sobre recubrimientos nanoestructurados dirigidos a mejorar las propiedades de auto-limpieza (hidrofobicidad) en la superficie del cerámico [9–12].

Un claro ejemplo de las bondades del uso de la nanotecnología, es referida a lo reportado en la utilización de nanopartículas de circonia en los sistemas porcelánicos, en los cuales se aumenta la resistencia del cuerpo cerámico [13].

Una hipótesis que pudiera resultar de este aumento de propiedades mecánicas apunta hacia la conocida formación de un sistema de microgrietas; es decir éstas fomentan un incremento significativo en las propiedades mecánicas de muchos sistemas cerámicos debido a que estos sistemas de microgrietas se comportan como excelentes absorbedores de esfuerzos.

En la FIME se han estudiados varios conceptos nano tecnológicos para mejorar el reforzamiento mecánico de la porcelana triaxial de grado eléctrico, mediante la inserción de nanopartículas de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), circonia ( $\text{ZrO}_2$ ) y nano-titanio ( $\text{TiO}_2$ ) obteniendo excelentes resultados en el mejoramiento de las propiedades



mecánicas tanto a la flexión como a la compresión y en sus propiedades dieléctricas [14,15].

Es sobre este contexto nanotecnológico que un material ha llamado la atención para ser estudiado como un posible material de refuerzo mecánico para matrices porcelánicas eléctricas, este material es la haloisita.

La haloisita pertenece al grupo de la caolinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), donde analizada a través de SEM aparece con una morfología tubular y de listones con diversos tamaños. Su composición química se diferencia de la caolinita en que tiene dos moléculas más de agua, con fórmula química ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), presentando también una estructura más desordenada y más compacta, beneficiando a la transformación de la alúmina amorfa en  $\gamma$ -alúmina.

Las arcillas haloisíticas tienen un índice de plasticidad de Riekes entre 13 y 23 (siendo valores que asocian la excelente plasticidad) en comparación con otras arcillas. Debido a su excelente plasticidad, refractariedad, blancura, etc., se ha convertido en un material muy apreciable en el uso de pastas cerámicas [16].

### **Objetivo General:**

Determinar el efecto de la incorporación de la nano-arcilla tipo haloisita en matrices porcelánicas triaxiales (arcilla, cuarzo y feldespato) a través del estudio de sus propiedades físicas, mecánicas y sus características microestructurales.

### **Objetivos Específicos:**

- Definir las concentraciones de adición de haloisita en matrices porcelánicas.
- Establecer los parámetros de procesamiento para la conformación de las probetas experimentales para la determinación de las propiedades físicas, mecánicas y microestructurales.

- Investigar el efecto de la haloisita en las propiedades físicas y mecánicas de la porcelana.
- Establecer el efecto de la adición de haloisita en el reforzamiento de la microestructura de la porcelana.

**Hipótesis:**

Mediante la incorporación de la nano-arcilla tipo haloisita como parte de la formulación de la porcelana triaxial, contribuirá en el incremento de la fase mulita y por ende al reforzamiento mecánico de la fase vítrea de la microestructura, resultando en un mejoramiento de las propiedades físicas, mecánicas y microestructurales posterior al sinterizado.

**Justificación:**

La principal justificación de este proyecto de investigación yace en la importancia de asegurar la calidad de aisladores eléctricos porcelánicos a través de la mejora en sus propiedades debido a la crucial función que realizan estos componentes como material aislante en la generación, distribución y transmisión de energía eléctrica.

## Capítulo II.

### Estado del Arte:

En el presente capítulo se plasma un resumen sobre el sistema porcelánico triaxial (arcilla-cuarzo-feldespatos), en donde se aborda particularmente sobre las características, propiedades, microestructura y procesos de conformado de la porcelana triaxial de grado eléctrico. Así mismo, se detalla una revisión del estado del arte relacionada a conceptos nanotecnológicos aplicados en los distintos tipos de porcelana, y la influencia de la incorporación de éstos en la mejora de las propiedades eléctricas y mecánicas de los materiales cerámicos, haciendo énfasis principalmente en la porcelana de grado eléctrico. Finalmente, se aborda el efecto de la incorporación de la nano-arcilla y nano-haloisita en formulación de distintos materiales con el fin de mejorar sus propiedades finales.

### 2.1 Generalidades de los materiales cerámicos y el sistema triaxial (arcilla. cuarzo. feldespatos)

Dentro de los materiales cerámicos, uno de los materiales míticos durante el desarrollo del ser humano es la porcelana. Los orígenes de la porcelana se remontan a los siglos VII y VIII, en China, donde fue elaborada por primera vez durante la dinastía Tang y Sung. A partir de su descubrimiento, este material era conocido principalmente en Occidente y pasaron un número considerable de años antes que Marco Polo llevara a Europa tal material, los alfareros europeos tardaron décadas en poder duplicar el proceso de fabricación y la calidad de este material.

Se cree que el nombre "porcelana" se originó en la palabra portuguesa "porcellana" y presumiblemente primero denotaba productos fabricados a partir de la concha de nácar [3]. Este ha sido el material cerámico más interesante para los investigadores, para su posterior aplicación en la ingeniería avanzada, dada

sus excelentes propiedades tanto físicas, mecánicas, químicas, térmicas y dieléctricas. Este material también se puede describir como un material cerámico policristalino que contiene más de un 10% en volumen de una segunda fase de una matriz vítrea [17].

Podemos encontrar varias clasificaciones para los cuerpos cerámicos de porcelana, las cuales están directamente relacionadas con las materias primas, composición química y cantidad de fase vítrea presente en la matriz porcelánica. Los cuerpos porcelánicos generalmente se clasifican como tipo triaxiales o no feldespáticos, según la composición y cantidad de fase vítrea presente.

Las porcelana triaxiales están compuesta por arcillas, cuarzo y feldespato. Dependiendo de la pureza de sus materias primas, estas pueden ser empleadas tanto en alto como bajo voltaje. Las no triaxiales o no feldespáticas como su nombre lo indica, carecen del feldespato y emplean la estatita, forsterita, cordierita y la circonia.

Las porcelanas se pueden clasificar según los siguientes grupos:

*Porcelana dura:* Es una pasta blanca, altamente vitrificada y translúcida con alto contenido de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Derivado de la arcilla y feldespato se presentan características como buena plasticidad y formabilidad. Requieren temperatura de sinterización entre (1300 a 1450 °C). Este tipo de porcelana presenta alta resistencia, refractariedad relativa y buen aislamiento eléctrico y térmico.

*Porcelana blanda:* Esta presenta un bajo contenido de arcilla, que da como resultado bajo contenido de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), es totalmente vitrificada y translúcida. Dado su bajo contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , su temperatura de cocción es más baja entre (1270 a 1350 °C). Estas engloban cierto número de pastas, como la porcelana china y la porcelana dental.

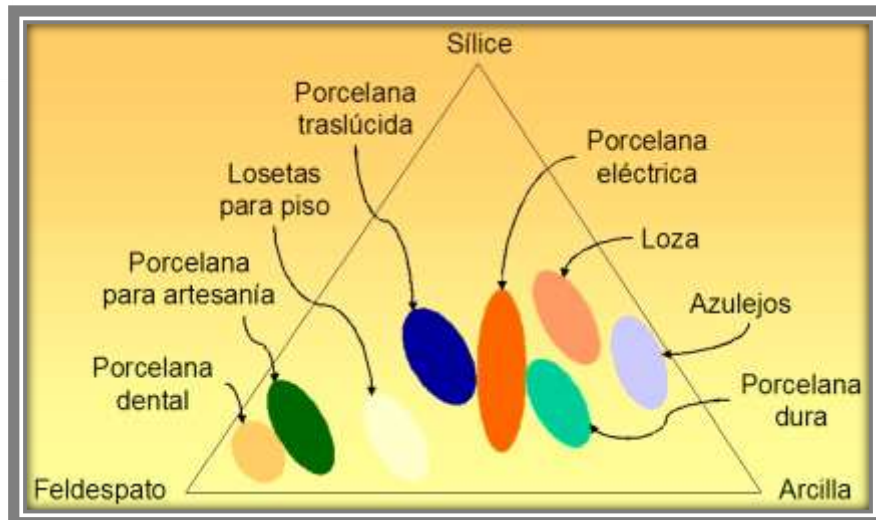
*Porcelana vítrea:* Esta pasta está prácticamente vitrificada con una absorción de una absorción al agua de entre 0 y 1.0 %. Presenta características de impermeabilidad, la cual se usa en material sanitario, loza y aislantes eléctricos. Estas pastas tienen una composición basada en mezcla de cuarzo, caolín, feldespato y su temperatura de sinterización está entre 1230 y 1370 °C.

*Porcelana china:* presenta características parecida a la porcelana dura, añadiéndole un 50% de ceniza animal (fosfato de calcio), mejorando su translucidez, resistencia y blancura del producto, conocidas también como porcelana de hueso. Su rango de temperatura de cocción está entre los 1200 y 1300 °C.

*Porcelana dental:* Sus principales características son su translucidez y su blancura, contienen poco o casi ningún contenido de arcillas. Es utilizada en restauraciones dentales debido a su excelente característica estética, elevada resistencia a la fractura y su alta estabilidad química.

*Porcelana eléctrica o electrotécnica:* Caracterizada por su blancura, translucidez y excelentes propiedades eléctricas y buena refractariedad. Es una pasta con alto contenido vítreo, y a diferencias de otras porcelanas debe de cumplir con estándares mecánicos y eléctricos. En este trabajo estaremos abordando específicamente sobre el sistema porcelánico triaxial eléctrico.

Los diferentes tipos de porcelanas presentan distintas características, las cuales están principalmente regidas por las cantidades de materias primas que la componen, como arcilla, feldespato y sílice. En la figura 2 se observa la ubicación en el diagrama de fases trifásico de las distintas porcelanas según su composición química.

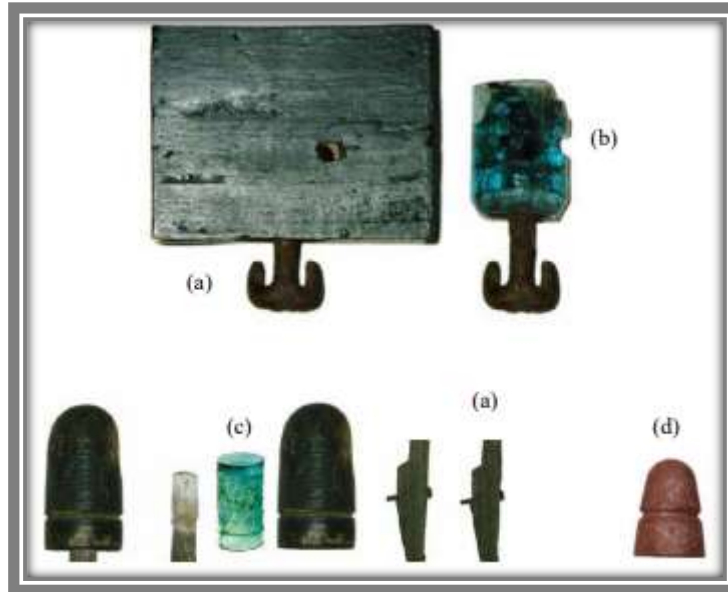


**Figura 2.** Ubicación de las composiciones correspondientes de productos de arcilla típicos, en el diagrama arcilla-sílce-feldespato [18].

## 2.2 Porcelana Triaxial de grado eléctrico

Aunque el auge y el florecimiento industrial de la porcelana se remonta a unos siglos atrás con origen en China, el uso de la porcelana como aislador es bastante cercano, siendo los alemanes los primeros en utilizarla como un aislador, empleándolo en una compañía de telégrafos. Aunque varios autores difieren del año de implementación, queda claro que fue a mediados el siglo XIX [22, 23].

Con el aumento de la demanda de usuarios en la industria telegráfica, las compañías necesitaban que los cables tuvieran la menor pérdida de corriente posible, por lo que probaron con algunos materiales como se muestra en la figura 3. Estos materiales presentaban diferentes propiedades tanto mecánicas, eléctricas y resistencia a los rayos UV. Entre ellos, el más utilizado era el aislador de vidrio, aunque se presentaban problemas en su producción, hasta que utilizaron la porcelana de vajilla domestica por ser más barata y con similares características a las de vidrio [21].



**Figura 3.** Muestra de los diferentes aislantes eléctricos usados a) madera, b) mica, c) ebonita (caucho endurecido), vidrios entre otros.

En América, la primera porcelana eléctrica por proceso en seco fue hecha en 1879 por Greenwood Pottery Company of Trenton, N. J, alrededor de 1890 - 1891. El Sr. David Cossey empezó a experimentar con sus muestras y descubrió un nuevo método de fabricación de la porcelana eléctrica a un costo muy reducido y mucho más rápido, el proceso de un solo fuego. Posteriormente, se fundó en 1895 la Electrical Porcelain and Manufacturing Company of Trenton, que fue la primera de su tipo en el mundo [20].

Fred M. Locke considerado como el "Padre de los aisladores eléctricos", en 1894 realizó el primer proceso en húmedo en aisladores de alta tensión, desarrollando el primer aislador de porcelana de hasta 40 kV, usado en la línea de transmisión entre las hidroeléctricas del Niagara y la ciudad de Nueva York.

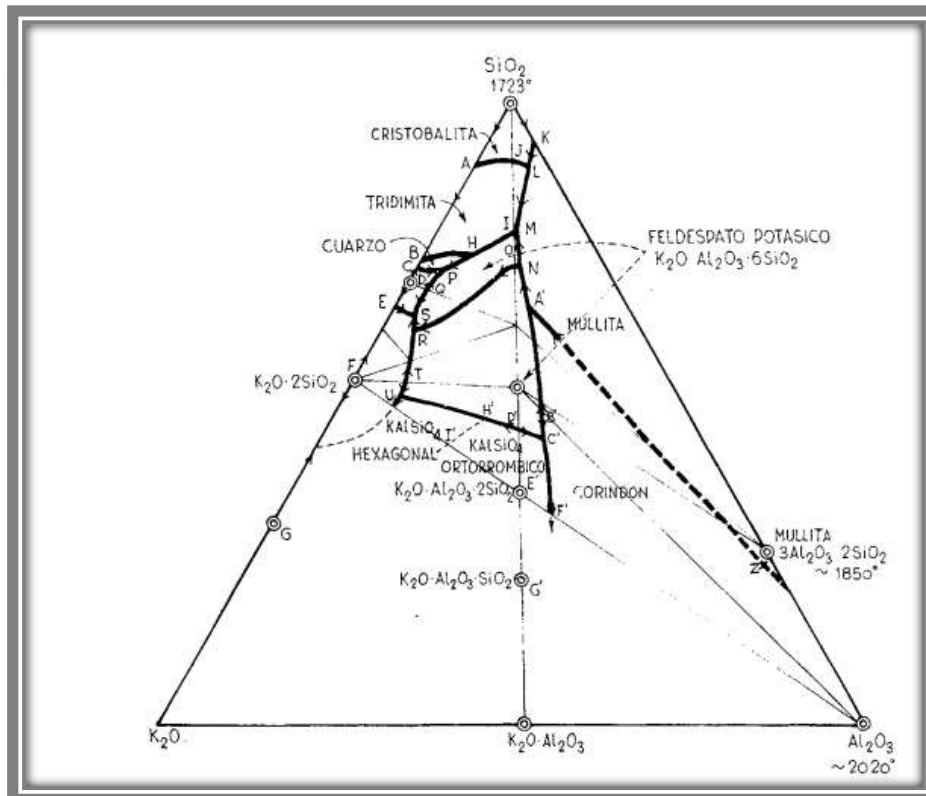


**Figura 4.** Tipos de aisladores eléctricos de porcelana usados actualmente.

Los aisladores eléctricos de porcelana triaxial, han tenido un gran desarrollo desde sus inicios hasta la actualidad, no solamente en su diseño o proceso de fabricación, sino también en las materias primas utilizadas, las cuales se han modificado desde su tamaño, pureza y proporciones en las formulaciones químicas en busca de mejorar sus propiedades tanto físicas, mecánicas y eléctricas para obtener una mejor eficiencia, durabilidad y seguridad en su aplicación. Se muestra en la figura 4, algunos tipos de aisladores eléctricos usados en la actualidad.

Actualmente, este sistema porcelánico triaxial es ampliamente estudiado, debido a que comprende algunos complicados aspectos de la cerámica tales como, el entendimiento de la relación del proceso de fabricación: entre las materias primas, procesamiento, complejidades de la microestructura y desarrollo de fases. Se denomina porcelana triaxial debido a que su composición es de tres materias primas iniciales para su fabricación, las cuales son arcillas, feldespato y sílice o alúmina. La composición cualitativa más esquemática de la pasta, expresada en forma de óxidos, es  $[\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}]$ , como se observa en la figura 5 [1].





**Figura 5.** Diagrama de fases entre óxidos de una porcelana triaxial [1].

### 2.3 Materias Primas del sistema triaxial porcelánicos

Para la fabricación de una porcelana triaxial, las materias primas primarias son arcilla ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), feldespato sódico ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) o potásico ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) y las materias primas secundarias pueden ser la circón ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ), talco ( $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y ceniza de hueso ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), entre otras [3].

Muchos investigadores anualmente publican sus resultados experimentales bajo el sistema porcelánico triaxial con el uso de estas materias primas secundarias u otros compuestos, ya sea añadiendo o sustituyéndolas en diferentes proporciones por los compuestos principales, con el objetivo de mejorar sus propiedades físicas, mecánicas y eléctricas.

Las materias primas primarias usadas para la fabricación de la porcelana son encontradas como minerales, estas contienen óxidos como  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; estos óxidos afectan en la temperatura de formación de la fase vítrea, así como en su viscosidad y actúan como mineralizadores para promover la formación de la fase cristalina mulita; así como también contribuyen en la solución del cuarzo en la fase líquida. Estos óxidos aparecen como impurezas y usualmente están presentes en bajas concentraciones [22].

Cada una de las materias primas utilizadas tiene una función específica tanto en el procesado en verde, en la etapa de sinterización como en las propiedades finales de la matriz porcelánica. Sobre las características y propiedades de estas materias primas que componen a la porcelana silicosa de grado eléctrico, mencionamos lo siguiente:

Los minerales de *arcillas* están formados por la descomposición de la roca feldespática a través de procesos geológicos, la *arcilla* es un silicato de aluminio hidratado, en forma de roca plástica, impermeable al agua, la cual bajo la acción del calor se deshidrata, endureciéndose. Existen muchos tipos de arcillas, de las cual la *caolinita* ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) es la más común y la más usada en la formulación de los aisladores eléctricos de porcelana. La principal función de la arcilla es darle plasticidad a la pasta permitiendo darle un moldeado fácil al cuerpo porcelánico; además de conceder resistencia mecánica al cuerpo durante su procesado en verde. Existen caolines que presentan una plasticidad moderada y baja, aunque en las plantas industriales se utilizan arcillas de alta plasticidad para mejorar esta propiedad y facilitar el moldeo.

La *sílice* ( $\text{SiO}_2$ ) es uno de los minerales más abundantes de la corteza terrestre, este compuesto lo podemos encontrar en distintas formas alotrópicas conforme incrementa su temperatura (cuarzo  $\alpha$  a cuarzo  $\beta$  a tridimita  $\beta$  a cristobalita  $\beta$  a líquido) donde el cuarzo es su fase cristalina más estable. El cuarzo cambia de forma  $\alpha$  a  $\beta$  a los  $573^\circ\text{C}$ , esta transformación está acompañada por un cambio dimensional brusco en la sílice y este cambio volumétrico genera altos esfuerzos e incluso agrietamiento [23]. El cuarzo es usado como relleno en el cuerpo

porcelánico y es esencial para la disolución de la sílice en el vidrio feldespático, en otras palabras, forma el "esqueleto" del soporte cerámico, una función no plástica, más bien estructural necesaria para controlar los cambios en las dimensiones del producto durante las etapas de secado y cocido.

En el sistema porcelánico, la alúmina calcinada también es usada como relleno. Ésta mejora considerablemente las propiedades mecánicas, aunque su tasa de disolución es considerablemente lenta comparado con el cuarzo, debido a su poca solubilidad en el líquido feldespático, sumado a lo anterior su elevado costo en comparación con el cuarzo son su mayor inconveniente para su uso.

Los *feldespatos*, son minerales formadores de rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas y más del 50% de feldespatos están presente en la corteza terrestre. Existen tres tipos principales que son el feldespato sódico ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ), el potásico ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) y el cálcico ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ). Estos minerales poseen bajo punto de fusión y su fase líquida reaccionan con varios elementos del cuerpo cerámico permeándolo y densificándolo. El feldespato potásico cristaliza en una fase monoclinica denominada ortoclasa ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) y una triclinica llamada microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), mientras que el feldespato sódico y cálcico cristaliza como albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) triclinica y anortita respectivamente [24].

El objetivo principal del feldespato es actuar como fundente en la pasta cerámica, primeramente, para facilitar el avance de las reacciones en estado sólido y facilitando el proceso de sinterización vía fase líquida. La presencia de esta fase líquida es imprescindible para obtener las óptimas características técnicas del gres porcelánico. El feldespato potásico al fundir genera una fase líquida con mayor viscosidad, resultando una fase vítrea más viscosa, lo cual condiciona la deformación de las piezas y la disolución del cuarzo, esto en caso que sean porcelanas silicosas.

Los fundentes o rellenos se denominan “no plásticos”, porque ellos mismos, no poseen plasticidad intrínseca. Estos tienen un tamaño de partícula mayor que las arcillas y como resultado proporcionan un soporte similar a la red para el cuerpo porcelánico.

## 2.4 Formación y evolución de la microestructura de una porcelana triaxial

La microestructura de la porcelana triaxial está directamente relacionada con sus principales propiedades. Para que una porcelana tenga un excelente desempeño debemos controlar varios factores que influyen en el desarrollo de su microestructura como son la temperatura y tiempo de sinterización, la clasificación de la materia prima y la composición química del feldespato [25].

Para entender mejor esta microestructura final, explicaremos las transformaciones que ocurren desde que el cuerpo está en verde; es decir crudo. La microestructura del cuerpo en crudo está compuesta principalmente por granos de cuarzo y de feldespato, rodeado por partículas de arcilla de menor tamaño, que componen la parte cristalina del sistema. En el sistema se producen contacto entre cuarzo-arcilla y feldespato-arcilla, siendo poco probable el contacto entre los granos de cuarzo y feldespato [1]. En el rango de temperatura entre 550 y 560 °C, es donde ocurre la deshidroxilación de los grupos hidroxilos de la arcilla caolinita formando una nueva fase, el metacaolín ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Dentro de este último, la espinela ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) comienza a nuclear a una temperatura > 900 °C. Esta espinela con el calentamiento progresivo formará mulita y con menos contenido de  $\text{SiO}_2$ , aparece como cristobalita.

Shuller[25] determinó que la microestructura de la porcelana revela dos tipos de cristales de mulita, la primaria y la secundaria. La diferencia entre ellas está dada no solamente por la forma y el tamaño sino por su actividad con el líquido, así como utilizando microscopía electrónica de barrido encontraron que toda la mulita primaria se transforma a secundaria a 1400 °C, resultando una

microestructura formada por mulita y pequeños granos de cuarzo embebidos en una matriz vítrea.

Iqbal y Lee en el año 2000 [2], determinaron que por debajo de 1300 °C, la mulita primaria fue más rica en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que la secundaria y que el líquido viscoso era no homogéneo. Sin embargo, no existe diferencia en la estructura de los cristales o en los estados de la red [25]. Con el aumento del tiempo y la temperatura de sinterización los agregados de mulita primaria incrementan por fusión y luego recrystalizan en mulita secundaria, esto solo ocurre en la porcelana con alto contenido de cuarzo.

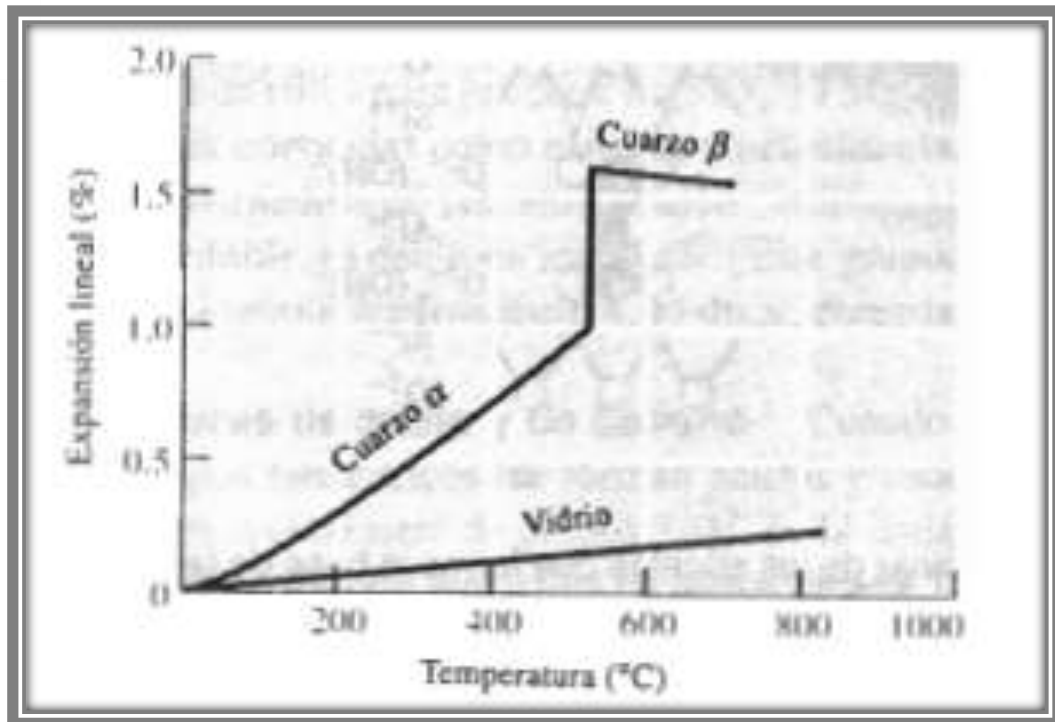
Durante la sinterización del gres porcelánico en el sistema triaxial típico arcilla-cuarzo-feldespato, la sucesión de las reacciones químicas puede variar según las materias primas utilizadas, ignorando la eliminación de las especies orgánicas y el agua.

Las principales reacciones químicas que ocurren durante el proceso se mencionan a continuación:

- Transformación del caolín a meta caolín aproximadamente a los 550 °C mediante un proceso de deshidroxilación. representada por la ecuación química siguiente:  
$$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$$
- Transformación de cuarzo a 573 °C
- Entre 950 y 1000 °C ocurre la transformación de la meta caolinita a una estructura tipo espinel y una fase amorfa libre de sílice, aunque varios estudios como el de Okada y Otsuka [26] determinaron que la fase espinel tiene un 8 % en peso de  $\text{SiO}_2$ .
- Alrededor de los 990 °C, la sílice amorfa liberada en la transformación caolinítica, es altamente reactiva, posiblemente ayudando a la posible formación de un punto eutéctico de fusión, según Shuller [25].

## CAPÍTULO II

- Inicio de la formación de la temperatura eutéctica dependiendo el tipo de feldespato usado, para el feldespato potásico este eutéctico se forma a los 990°C, para el sódico se forma a los 1050 °C, la baja temperatura de formación de líquido en el feldespato potásico es beneficiosa para la reducción del tiempo de sinterizado.
- Formación de la fase mulita a partir de la fase espinal a partir de 1075 °C.
- Aproximadamente a los 1200 °C, la fase líquida se satura con la disolución de sílice-cuarzo y comienza la transformación de cuarzo a cristobalita.
- Aproximadamente a 1250 °C, también se produce una rápida formación de mulita de Al-Si espinel y se suma al crecimiento general de mulita [27].
- Con el enfriamiento de cuerpo porcelánico, las tensiones residuales se desarrollan debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica entre la matriz y las fases cristalinas (mulita, cuarzo y en algunos casos alúmina y cristobalita).
- Se produce la inversión de transformación del cuarzo  $\beta$  a cuarzo  $\alpha$  a 573 °C provocando una contracción volumétrica del 2% de las partículas de cuarzo (ver figura 6), la cual puede generar agrietamiento entre la matriz vítrea y los granos de cuarzo. La gravedad de este agrietamiento está regida por el tamaño de grano del cuarzo y la frecuencia de enfriamiento.

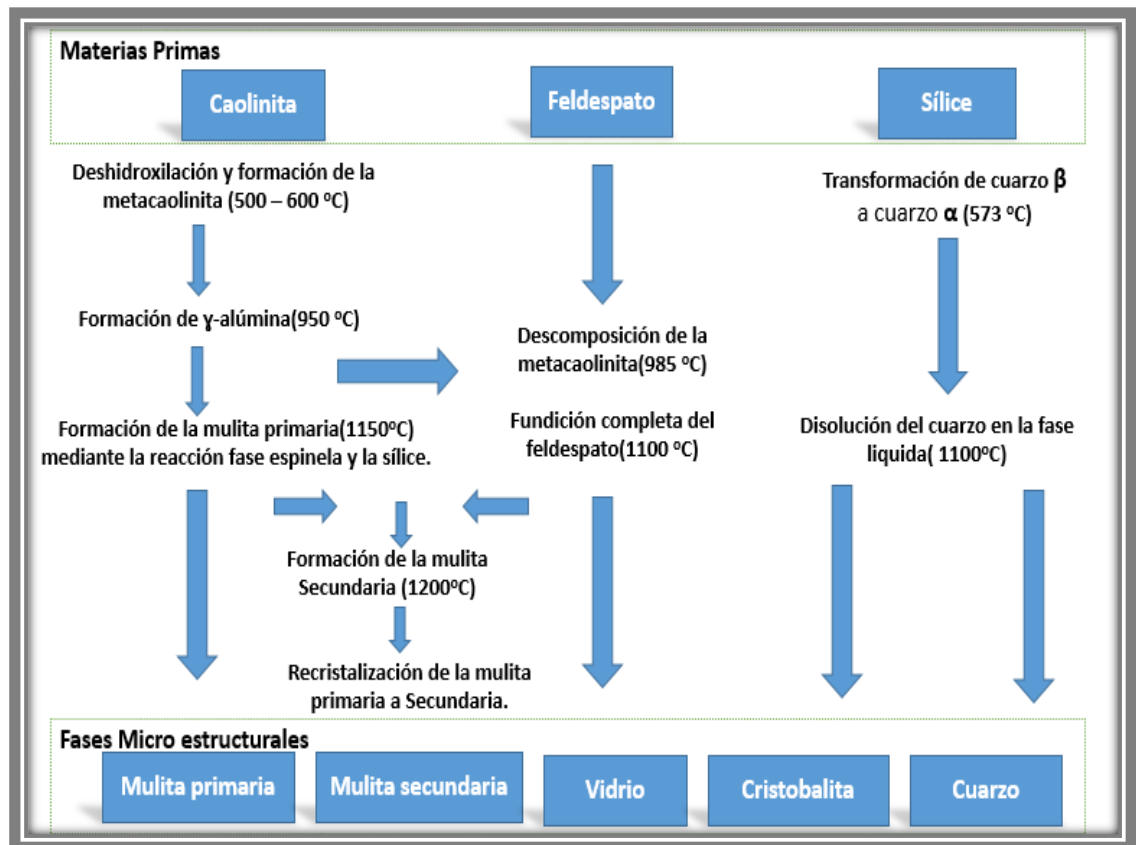


**Figura 6.** Expansión del cuarzo  $\alpha$  a cuarzo  $\beta$  en comparación con el vidrio, en el cuarzo se observa una transformación brusca [23].

En la figura 7 se muestra un esquema resumen de las reacciones que se llevan a cabo en cada una de las materias primas hasta alcanzar la microestructura típica de la porcelana triaxial silicosa:

Como se mencionó anteriormente muchos han sido los investigadores que han estudiado la evolución microestructural de la porcelana triaxial, explicando su proceso de transformación de las fases presentes en ellas a medida que se produce un cambio en la temperatura de sinterización.

Iqbal y lee [2] investigaron esta evolución microestructural en un rango de temperaturas desde aproximadamente 600 °C hasta 1500 °C, entre otros resultados que obtuvieron mostraron mediante una ilustración esquemática de la evolución de la microestructura de la porcelana triaxial, la cual se muestra en la figura 8.



**Figura 7.** Principales reacciones que ocurren en la formación micro estructural de la porcelana.[14, 2, 3].

Como se puede observar en la figura 8, la microestructura de una porcelana triaxial posterior al proceso de sinterización (hasta 1300 °C) está formada por granos de cuarzo combinados con cristales finos de mulita impregnados en una fase vítrea, esta microestructura final depende grandemente de la temperatura de sinterización.

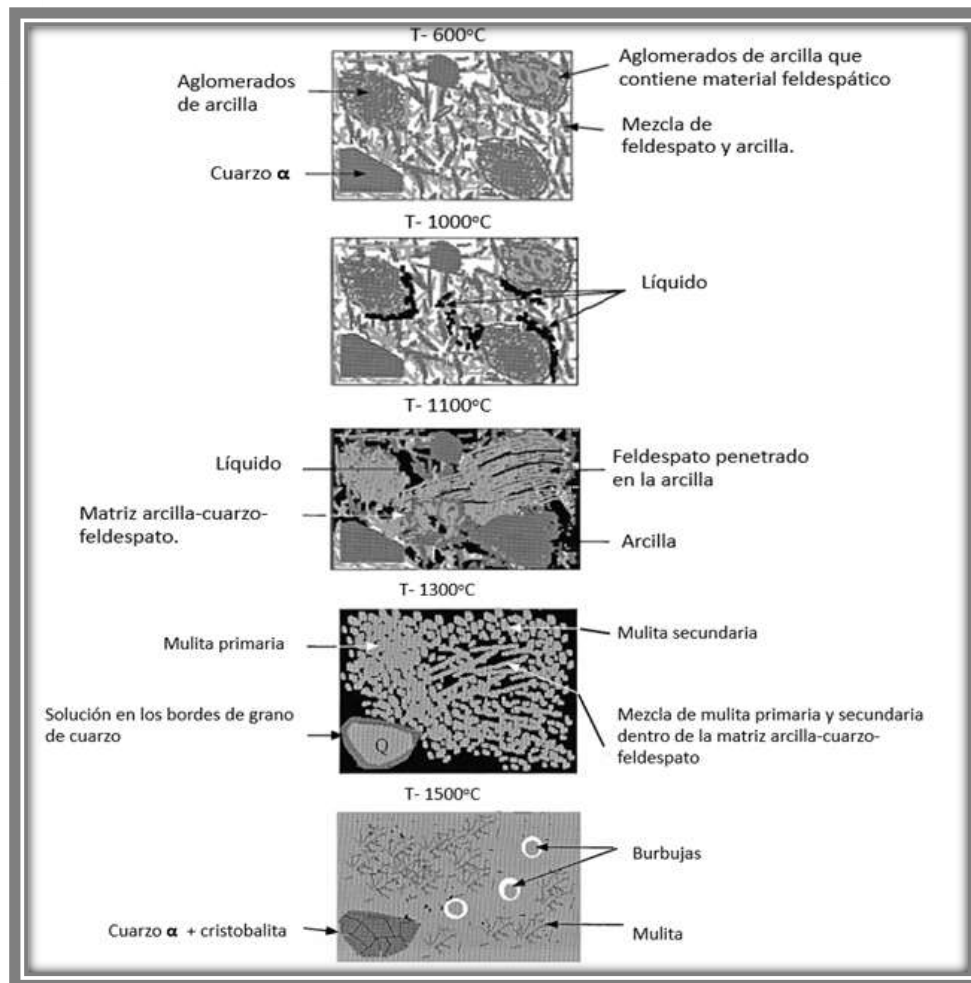
La mulita es un compuesto de aluminio-silicato que la mayoría de los productos cerámicos tradicionales tienen como parte de su composición de fase final, ya que por lo general, contienen silicio y arcilla como materias primas primarias. Su composición puede ser variable en dependencia a la cantidad de alúmina. La mulita debe su nombre a la Isla de Mull, Reino Unido debido a que se cree que este compuesto es el resultado entre la actividad volcánica y los depósitos de minerales de arcillas que se calentaron a través del contacto con el magma y dio la formación de la fase mulita a altas temperaturas [28].



Existen tres métodos de síntesis para la preparación de la mulita: La *mulita sinterizada* tiene una composición de  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  con un 72% en peso de alúmina, este término describe una mulita que ha sido producida a partir de sus materiales iniciales, esencialmente por reacciones controladas por difusión de estado sólido, el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de esta mulita sinterizada está influenciado por varios factores como: temperatura y tiempo de sinterización, tamaño de grano, naturaleza, la homogenización de la mezcla y la nucleación de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

La *mulita fusionada*, se ha producido por el derretimiento de las materias primas y una cristalización posterior de la mulita. La composición de esta mulita cristalizada es una función de la temperatura y en menor función de la composición de las materias primas, esta mulita fusionada tiene una mayor cantidad de alúmina en peso con 78% con fórmula química  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ .

La *mulita química* (mulita alta pureza) son polvos preparados por métodos avanzados como: sol-gel, precipitación, hidrólisis, pirólisis por pulverización, deposición química de vapor, esta mulita química tiene mas del 90% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [32, 33].

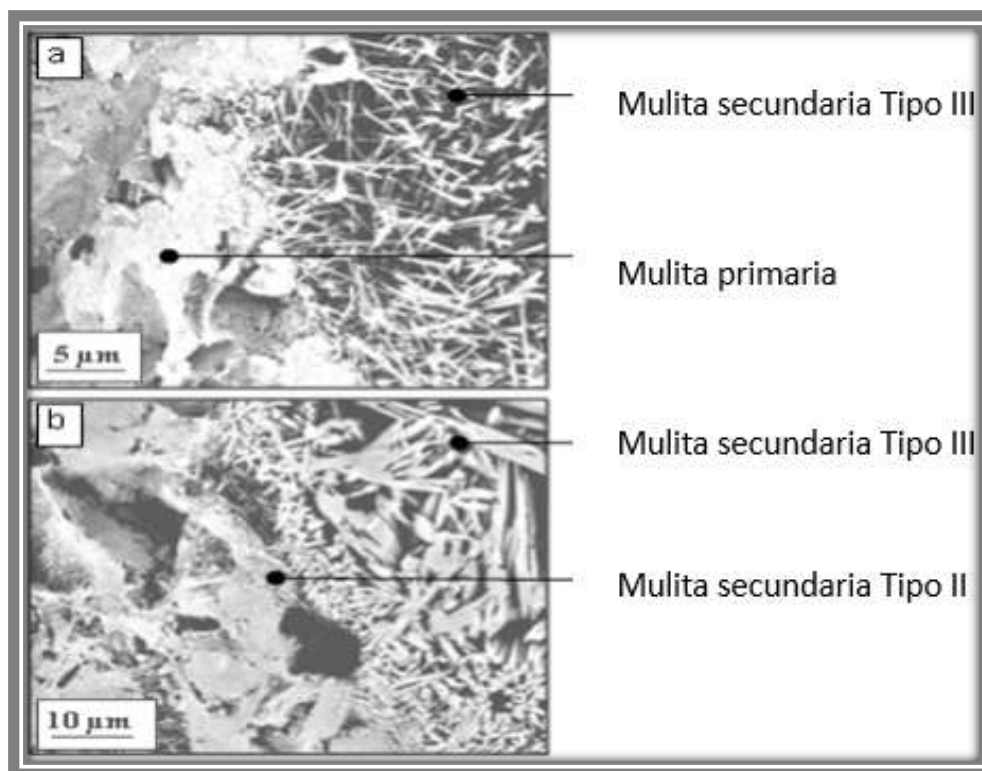


**Figura 8.** Representación esquemática de la evolución microestructural una porcelana triaxial a una temperatura de 600-1500 °C [2].

Varios estudios de la microestructura de la porcelana y específicamente de la formación y evolución de los cristales de mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) indican que esta se forma a partir de la interacción de la arcilla con el resto de las materias primas y que en dependencia de la micro-región donde se desarrollen los cristales de mulita tienen diferentes tamaños y formas en la microestructura de la porcelana sinterizada. Martín-Márquez [31] y colaboradores en su estudio identificaron dos tipos de mulita en la microestructura: la mulita primaria (Tipo I) y la mulita secundaria (Tipo II y Tipo III). La mulita primaria se denomina así, por ser la primera que se forma a una menor temperatura donde los relictos de aglomerados de arcilla llevan a cristales cuboidales finos, estos a su vez están formados a partir de arcilla caolínica pura rodeados por una matriz altamente viscosa [31], se caracteriza por presentar aglomerados de pequeños cristales de

## CAPÍTULO II

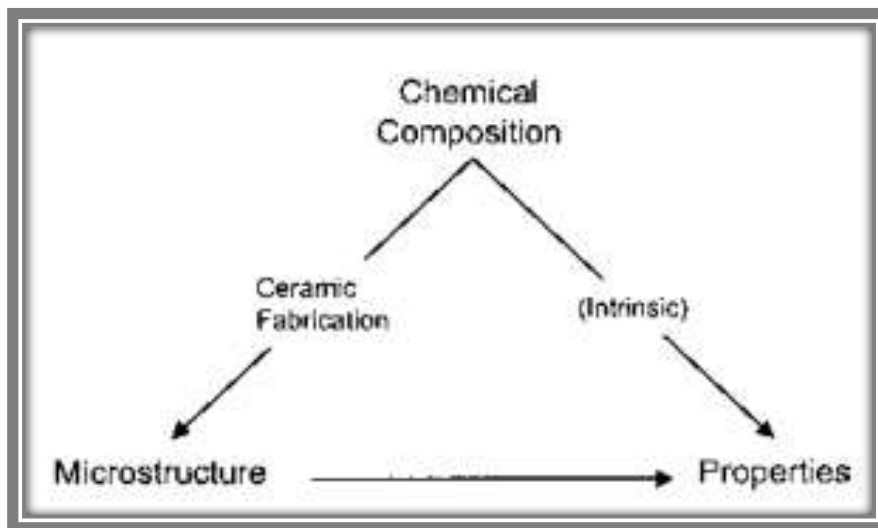
tamaño  $< 0.5\mu\text{m}$ . La mulita secundaria denominada así por formarse en el proceso de quemado, a medida que el álcali se difunde fuera del feldespato a temperaturas más altas, la mulita secundaria nuclea y crece en una relicta de feldespato. Algunos estudios morfológicos indican que la mulita primaria ocurre principalmente en forma de cristales escamosos, mientras que la mulita secundaria aparece en su mayoría en forma de agujas (la Tipo II menos alargada que la Tipo III), los cristales de mulita de forma escamosa tipo I son generalmente adyacentes a regiones de cristales de aguja Tipo II [31]. Iqbal y Lee [2] proponen que la mulita secundaria está formada a partir de la recrystalización y disolución de aluminosilicatos en el líquido fusionado. En la figura 9 se observan la mulita primaria y la secundaria para una mejor comprensión:



**Figura 9.** Morfología de la fase mulita en una microestructura de una porcelana triaxial sinterizada a 1250 °C [31].

## 2.5 Propiedades Mecánicas de la porcelana triaxial

Las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos en general están sujeta a una serie de parámetros de proceso que van desde las características y composición química de las materias primas, su proceso de conformado y las condiciones de sinterización, estos determinan la evolución de la microestructura y las fases que estarán presentes en la microestructura final. En la figura 10 se muestra un esquema resumen de estas relaciones:



**Figura 10.** Esquema de la importante relación microestructura-propiedades-composición química en la fabricación de cerámicos [32].

Los materiales cerámicos son caracterizados por enlaces iónicos o covalentes, estos tienen un número limitado de sistemas de deslizamientos. Estos materiales tienden a deformarse antes que ocurra una deformación plástica y se puede producir una falla catastrófica si se supera su límite elástico. Las microestructuras de estos materiales cerámicos tienen grietas, poros, defectos e inclusiones, estos actúan como precursores para iniciar la falla y propagarse rápidamente debido a que no existe mecanismo de absorción de energía, como en metales [33].

Los materiales cerámicos debido a sus tipos de enlaces, presentan un comportamiento frágil, lo que nos dice que se fracturan prácticamente sin absolver energía. Si observáramos una gráfica esfuerzo-deformación de un material cerámico, observaríamos una línea recta inclinada que prácticamente no muestra algún comportamiento. Por tanto, la máxima resistencia que un material podrá soportar será el máximo esfuerzo que el material opuso antes de llegar a la rotura.

Algunos investigadores como Stathis [34] han demostrado que el tamaño de partícula del cuarzo es un factor que tiene gran influencia en el comportamiento mecánico de las porcelanas triaxiales.

Existen teorías que tratan de explicar la relación entre la microestructura sinterizada de una porcelana triaxial con el comportamiento mecánico, hay 3 teorías las cuales han sido expuestas para relacionar lo antes explicado, estas se describen a continuación [3, 38]:

- *Hipótesis 1: La Mulita:* Esta teoría fue propuesta Zoellner en 1908 y es conocida como una de las más antiguas y plantea que el desempeño mecánico depende únicamente del entrelazado de los cristales de mulita en forma de agujas. Esta hipótesis ha tenido versiones que indican que la resistencia aumenta con el contenido de mulita.

Al elevar la temperatura estas agujas de mulita se hacen más gruesas y no se entrelazan tan eficientemente como las más pequeñas, lo que provoca una disminución en las propiedades mecánicas, por lo que la cantidad y forma de los cristales de mulita y la temperatura de sinterización son de vital importancia para las mejoras de las propiedades mecánicas. Además de que la mulita secundaria debido a su morfología acicular y diámetro de aguja más pequeño, podría aumentar la resistencia mecánica más que la mulita primaria [3, 39, 40].

- *Hipótesis 2: Reforzamiento de la Matriz:* Esta hipótesis plantea un aumento en la resistencia mecánica de la porcelana debido a las fuertes tensiones sobre la fase vítrea, asociada a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre la matriz (fase vítrea) y las partículas dispersas como (cuarzo y alúmina) o alguna fase cristalinas formadas durante la sinterización (mulita y cristobalita) [38]. Estas diferencias entre los coeficientes de expansión térmica pueden conducir a tensiones radiales y tangenciales provocando fisuras en su microestructura. La naturaleza de estas grietas en el cuerpo porcelánico depende de los coeficientes de expansión de la matriz y la partícula. Si las partículas presentan una mayor contracción que la matriz más que la matriz las grietas resultan circunferenciales alrededor de las partículas. Esto sucede con las partículas de cuarzo presentes en la matriz debido a la transformación del cuarzo en el proceso de enfriamiento.

Si la matriz contrae más que las partículas, entonces resultarían grietas radiales desde la partícula, las cuales se propagan de manera rápida deteriorando las propiedades mecánicas de la porcelana. Aunque no se tenga evidencia de partículas con menor coeficiente de expansión que el de la matriz. El tamaño de partículas de cuarzo es fundamental para el desarrollo de grietas en la porcelana, en dependencia del tamaño de estos presentaran distintas fracturas, los granos  $> 50 \mu\text{m}$  se presentan fracturas periféricas continuas alrededor de los granos y fracturas conectadas en la matriz. Si los granos están en el intervalo de  $25 - 50 \mu\text{m}$  las fisuras periféricas son menores y rara vez se presentan en la matriz y si tienen tamaños menores a  $10 \mu\text{m}$  estas fisuras periféricas ocasionalmente aparecerán con ausencia total de las fracturas de la matriz, donde además partículas muy pequeñas afectan negativamente la resistencia mecánica de la porcelana debido a la disolución de estas en la matriz, por lo que el tamaño de grano para obtener la mejor resistencia mecánica es de  $25 \mu\text{m}$  [3].

- *Hipótesis 3: Dispersión- fortalecimiento:* Esta hipótesis plantea que las partículas dispersas limitan el tamaño de los defectos de Griffith, incrementando las propiedades mecánicas. Algunos investigadores como Maity [39], Kumar [40] han demostrado que la sustitución de las materias primas dígame cuarzo y feldespato por silimanita y corderita aumentan esta resistencia, debido a que actúan como solidos dispersantes en la matriz vítrea. En los cuerpos porcelánicos los coeficientes de expansión térmica de la matriz y las partículas dispersas rara vez coinciden, por lo tanto, siempre hay un efecto de fortalecimiento debido al refuerzo de la matriz.

Existe una amplia bibliografía de investigaciones donde se han buscado diferentes opciones para mejorar el desempeño mecánico de las porcelanas triaxiales, teniendo como base las hipótesis antes planteadas. Mattyasovszky-Zsolnay concluyen que la resistencia a la flexión de la porcelana tiene una fuerte dependencia con el tamaño de las partículas de cuarzo en un rango de 10-30  $\mu\text{m}$ . Si los granos de cuarzo son muy finos, se pueden disolver en la matriz vítrea y si son muy gruesos, pueden generar grietas [34, 37, 44].

Se ha encontrado también que la distribución de poros, sus formas geométricas y su posible vínculo entre si controlan la resistencia a la flexión del cuerpo porcelánico. También que al aumentar la temperatura de sinterización aumenta la densidad en bulto y afecta positivamente la resistencia a la flexión en el gres porcelánico [41].

Algunos autores afirman que el mejoramiento de las propiedades mecánicas está influenciado principalmente por el refuerzo de la matriz vítrea debido a los granos de cuarzo más que a la cantidad de mulita [42]. Otros investigadores mantienen su hipótesis que la mulita juega papel importante en la resistencia debido a su dureza y a las diferencias de expansión térmica y módulo elástico entre la fase vítrea y la mulita generando compresión en los límites de grano [46].

Para que una porcelana triaxial (teniendo en cuenta su composición) pueda ser usada como aislador eléctrico debe cumplir algunos valores estándar de resistencia mecánica, estos valores estándar para la resistencia mecánica a la flexión para porcelanas triaxiales con uso en aisladores eléctricos, son dados en la tabla 1:

Una de las características de los materiales cerámicos es que son malos conductores de la electricidad, debido a su tipo de enlace (iónico o covalente) que restringe el movimiento de electrones. La porcelana triaxial de grado eléctrico, además de sus buenas propiedades mecánicas, cuentan con una excelente resistencia dieléctrica, baja resistencia al choque térmico, porosidad nula, químicamente inertes, alta estabilidad y alto punto de fusión.

**Tabla 1.** Valores de resistencia mecánica para diferentes tipos de porcelana eléctrica IEC 60672-2.

Sub-grupo	Nombre	Resistencia mecánica a la flexión (MPa)	
		Sin esmalte	Con esmalte
C110	Porcelana silicosa. procesada plásticamente	50	60
C111	Porcelana silicosa prensada	40	NR
C112	Porcelana base cristobalita. procesada plásticamente	80	100
C120	Porcelana aluminosa	90	110
C130	Porcelana aluminosa de alta resistencia mecánica	140	160

NR. Valor no reportado en el estándar IEC



## 2.5 Propiedades dieléctricas de la porcelana triaxial

Todos los materiales contienen partículas cargadas eléctricamente, estos son los electrones y protones que son parte de los átomos que lo constituyen. Muchos cerámicos contienen iones, los cuales están cargados. En un material dieléctrico las cargas tienen una movilidad limitada y solo se mueven cuando tenga la suficiente energía para superar su inercia.

Al recibir una carga un material aislante la conserva, confinándola dentro de la región localizada en la que se introdujo mientras que en un material conductor permite que fluya libremente y se distribuya a todo el material [44].

Para que un material cerámico pueda tener aplicación como aislador eléctrico debe cumplir con valores estándares tanto mecánicos como dieléctricos. Algunas de las propiedades dieléctricas que deben poseer estos son una alta *resistividad eléctrica*: esta se determina como la capacidad que presenta el aislador para limitar el paso de la corriente eléctrica.

La *rigidez dieléctrica*: se conoce como la fuerza de campo eléctrico que pueda soportar el dieléctrico antes de que se rompa y fluya la corriente. Las altas resistencias dieléctricas son importantes en los aisladores eléctricos para así evitar fallas críticas, de mismo modo para aplicaciones en las que el espesor del material va a ser pequeño, por ejemplo, en condensadores [44].

En el caso del *factor de disipación* es deseable tener bajos valores para evitar que el aislador se sobrecaliente mientras está en operación y la *permitividad relativa o constante dieléctrica* debe presentar bajos valores evitando el fenómeno de polarización, permitiendo que el material almacene cargas y estas al unirse puedan causar un campo eléctrico dañino para el material aislante[44].

En la tabla 2 y 3 se pueden observar los valores de resistencia dieléctrica de algunos materiales cerámicos y los valores permisibles para los diferentes tipos de porcelana.

Algunos investigadores se han dedicado a estudiar la relación existente entre el comportamiento dieléctrico de la porcelana triaxial y su estructura cristalina, composición química de las materias primas, análisis de fases en la microestructura, tamaño de grano y morfología, llegando a diferentes conclusiones, las que son presentadas a continuación:

**Tabla 2.** Valores de resistencia dieléctrica de algunos materiales cerámicos [44].

Material	Resistencia Dieléctrica (MV/cm a 25 °C)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( 99.5%)	0.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( 94% )	0.26
Porcelana de Alto Voltaje	0.15
Porcelana(esteatita)	0.10
Vidrio con Plomo	0.25
Vidrio cálcico	2.5
Vidrio borosilicato	5.8
Cuarzo fundido	6.6
Cristal de cuarzo	6.0
NaCl [100] [111] [110]	2.5, 2.2, 2.0
Muscovita mica	10.1

En su estudio Chaudhuri e investigadores [45] determinaron las propiedades dieléctricas del cuerpo porcelánico, mencionadas anteriormente dependen de las características de cada una de las fases que conforman su microestructura. La fase vítrea de la porcelana es derivada por el feldespato y este presenta pobre conductividad, pero los óxidos y mineralizadores que son disueltos en la composición de la porcelana se disuelven parcialmente en esta y aumentan hasta cierto nivel su conductividad. En cuanto a las fases cristalinas, la mulita aumenta el factor de pérdida y disminuye la constante dieléctrica de las muestras, mientras que el cuarzo y la cristobalita tienen un defecto inverso en estas propiedades. Determinaron también como la morfología de la mulita influye directamente en las propiedades dieléctricas, la morfología asimétrica de estos

granos y su tamaño alargado aumenta sus propiedades dieléctricas considerablemente.

**Tabla 3.** Valores dieléctricos permisibles para los diferentes tipos de porcelana triaxial [46].

Sub-grupo	Nombre	Resistividad( $\Omega m$ )	Rigidez dieléctrica <sup>1</sup> (kV/mm)	Factor de potencia	Permitividad relativa
C110	Porcelana silicosa, procesada plásticamente	$10^{11}$	20	0,025	6-7
C111	Porcelana silicosa prensada	$10^{10}$	NR	NR	NR
C112	Porcelana base cristobalita, procesada plásticamente	$10^{11}$	20	0,025	5-6
C120	Porcelana aluminosa	$10^{11}$	20	0,025	6-7
C130	Porcelana aluminosa de alta resistencia mecánica	$10^{11}$	20	0,030	6-7,5

NR. Valor no reportado en el estándar IEC

<sup>1</sup> Valores de referencia en especímenes con geometría basada en el método B de la IEC 60672-2

Peter y Davies [47] en su estudio indicaron mediante la ecuación Clausius-Mosotti se muestra explícitamente como la constante dieléctrica depende de la composición y estructura cristalina a través de la polarizabilidad y volumen molar. Donde las constantes dieléctricas bajas se favorecen claramente en compuestos que contienen iones de baja polarización.

En el 2019 Merga y colaboradores [48] en su investigación sinterizaron las muestras porcelánicas a diferentes temperaturas (1000,1100,1200 y 1300 °C), y concluyeron que las mejores propiedades dieléctricas la presentaron las probetas sinterizadas a 1300 °C, debido a una mayor formación de fase vítrea en su microestructura.

Mehta y colaboradores [49] compararon la adición de alúmina y sílice a diferentes temperaturas de sinterización (1250 y 1350 °C) y como estas influían en las propiedades mecánicas y eléctricas, indicando que con la adición de hasta el 10% en peso de SiO<sub>2</sub> y la mayor temperatura de sinterización, las propiedades eléctricas mejoraron debido a una mayor densificación del cuerpo porcelánico que este a su vez proporciona más resistencia al flujo, contrario a los por cientos de adición superiores al 10% en peso debido a un exceso de SiO<sub>2</sub> y el desarrollo de la fase cristobalita por el aumento de la temperatura de sinterización, conduciendo a la generación de micro grietas debido a la contracción volumétrica en el proceso de enfriamiento la transformación de cristobalita  $\alpha$  a cristobalita  $\beta$ .

## **2.6 Influencia de la inserción aditivos en las propiedades de la porcelana triaxial**

Como se ha planteado anteriormente muchos investigadores han estudiado la microestructura de la porcelana triaxial, desde el punto de vista mineralógico, químico y físico buscando un mejor entendimiento de las reacciones en la microestructura de la porcelana. Al mismo tiempo otros se han dedicado a indagar en diferentes alternativas tecnológicas mediante la adición o sustitución de nuevas materias primas (a tamaño micrométrico como nanométrico) para aumentar las propiedades físicas, mecánicas y dieléctricas de la porcelana triaxial, e incluso modificándolas para obtener propiedades específicas en sus resultados, podemos ver algunos de estos estudios a continuación:

### **2.6.1 Inserción de aditivos en la porcelana eléctrica**

Álvarez [50] en su tesis de grado estudio el uso de ripios de ignimbrita y caolín como materias primas para la fabricación de un aislador eléctrico de media tensión, donde reportó que la mejor mezcla fue al introducir el 60% de ignimbrita y un 40 % de caolín, con una tensión de flameo en seco de 27 kV, cabe destacar

que en esta investigación no se esclarecen los fenómenos físico-químicos presente en la microestructura del cuerpo porcelánico.

En el 2019 Edén A. Rodríguez y colaboradores [51], estudiaron la influencia de la incorporación de residuos de porcelana quemada como reemplazo del cuarzo en las propiedades de un aislador eléctrico, sus resultados mostraron un incremento en la densidad en bulto debido a la presencia de una mayor cantidad de fase vítrea y a un aumento en el contenido de mulita en la microestructura, la porosidad abierta ni la absorción de agua se vieron afectada por la adición de este residuo, además que la resistencia a la flexión tuvo un incremento hasta un 5% de adición, donde para porcentajes superiores, esta propiedad mecánica tuvo un decremento debido a una mayor formación de fase vítrea. El aumento de la micro dureza y las propiedades mecánicas estuvo atribuido a un aumento de la cantidad de mulita y su morfología presente en la microestructura, en la cual se identificó la mulita secundaria Tipo III.

En la investigación de Das y colaboradores [52] determinaron el efecto de adicionar  $\text{TiO}_2$  en una porcelana triaxial silicosa. Estos hallaron que esta adición de titanio favorece las propiedades mecánicas como la resistencia a la flexión, ya que al agregar 9% en peso de  $\text{TiO}_2$ , aumenta la resistencia aproximadamente un 15%. En una investigación parecida, Alarcón e investigadores [53] determinaron que al adicionar 8% de  $\text{TiO}_2$  pero en una porcelana aluminosa, la resistencia a la flexión se incrementa un 17%. Este resultado lo asocian con el aumento de la fase mulita tipo II y la densidad del cuerpo porcelánico.

Taszic e investigadores [57] estudiaron el efecto de incorporar  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  y  $\text{ZnO}$  en una porcelana triaxial aluminosa (45% de alúmina, 9% de caolín, 25% de arcilla y 19.5-21% de feldespato). Sus resultados mostraron que la microestructura del cuerpo porcelánico fue fortalecida al adicionar estos aditivos, donde también la temperatura de sinterización se disminuyó  $60^\circ\text{C}$ . Se observó un aumento en la cantidad de la fase mulita primaria (2-3%), donde hubo una modificación tanto en su forma como tamaño creando una red interna con las demás fases cristalinas dentro de la matriz vítrea. El mayor impacto en el

aumento de las propiedades mecánicas en esta porcelana aluminosa estuvo dado por la adición del aditivo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

## 2.7 Proceso de conformado de una porcelana triaxial

Los materiales cerámicos tienen características y propiedades particulares como (alto punto de fusión, elevada dureza, ausencia de ductilidad a bajas temperaturas y fragilidad), estas propiedades nos indican que los métodos convencionales de fabricación de partes metálicas no están adaptadas a la cerámica. Por lo tanto, los materiales cerámicos, son obtenidos por la consolidación a alta temperatura (sinterización) de una estructura granular (cuerpo en verde) elaborada mediante la aplicación de un proceso cerámico [55].

Los principales procesos de formación de un material cerámico son: prensado de polvos, seco o semi-seco, casting, y moldeado por inyección y extrusión. La elección de estos procesos de moldeado va a depender de algunos parámetros relacionados con la pieza como el tamaño, forma, calidad de la superficie, tolerancias dimensionales y características microestructurales.

La porcelana eléctrica triaxial la podemos obtener mediante dos procesos de manufactura; seco y húmedo. Su diferencia primordial radica que: el proceso en seco, se obtiene el polvo húmedo a través de la mezcla de las materias primas, el cual luego es prensado en moldes de acero para conferirle forma, mientras que el proceso en húmedo, se mezclan las materias primas para obtener la pasta, la cual se conforma mediante presión o extrusión obteniéndose la forma deseada. Este último proceso es el más utilizado en la conformación de los aisladores eléctricos debido a que brinda mayor homogeneidad en la mezcla. Los procesos de conformado más utilizados en el caso de la porcelana eléctrica, puede ser mediante técnicas convencionales como la extrusión o el vaciado, o bien por prensado isostático, aunque esta es más sofisticada.

## 2.7.1 Proceso de manufactura de materiales cerámicos

### 2.7.1.1 Casting

*Slip casting:* Este método consiste de un fundido por suspensión en un molde poroso, generalmente hecho de yeso. La migración capilar del líquido a los poros del molde resulta en la formación de una capa consolidada de partículas en la superficie del molde. Las principales ventajas de este tipo de proceso son: la complejidad de las formas que se pueden producir, su bajo costo y el uso de suspensiones perfectamente dispersas conduciendo a microestructuras densas y homogéneas y su principal desventaja es su baja capacidad de producción.

*Pressure Casting:* Esta consiste en aplicar una presión, generalmente por debajo de los 5 MPa, a la suspensión en el molde poroso. El gradiente de presión creado, forzará el fluido a través de la red porosa y la capa formada, reduciendo el tiempo de ajuste en comparación con la fundición (casting) tradicional.

*Tape Casting:* Esta clasificación produce láminas cerámicas de bajo espesor (25 a 1000 micrómetros) y gran superficie, cuya homogeneidad, calidad superficial y la resistencia mecánica en el estado verde es satisfactoria para las aplicaciones electrónicas tales como sustratos y capacitores multicapa.

### 2.7.1.2 Extrusión

Este proceso generalmente consiste en forzar una mezcla plástica a través de una abertura con forma (o perfilada) conocida como troquel de extrusión. Esta técnica de moldeado se utiliza principalmente para fabricar artículos cerámicos con un área transversal constante. El cuerpo utilizado en este proceso es completamente diferente al utilizado en el prensado, los cuerpos listos para la extrusión tienen un contenido de humedad superior al 14-15% que incluso en dependencia de las materias primas puede variar hasta el 20-22 % [56]. Este proceso es altamente usado tanto en el campo de la cerámica técnica como en la tradicional.

La extrusión consiste en una mezcla de una fase mineral y una fase orgánica y/o acuosa. La fase orgánica o acuosa confiere a la mezcla un comportamiento reológico adecuado y permite la formación de una disposición densa y homogénea de la carga cerámica durante la conformación. Se usan principalmente cuatro tipos de aditivos [55]:

- **Aglutinante:** Asegura la cohesión de la parte verde. Es el aglutinante el que generalmente impone el comportamiento reológico a la mezcla. En el caso de la cerámica tradicional, la arcilla desempeña el papel de aglutinante, mientras que los polímeros se introducen en las composiciones de cerámica técnica.
- **Dispersante:** Este disminuye la viscosidad de la mezcla e incrementa el volumen de concentración de la mezcla
- **Plastificante:** Se utiliza para modificar y adaptar el comportamiento reológico intrínseco del aglutinante. Siendo el agua el plastificante de las arcillas.
- **Lubricante:** Minimiza la fricción entre la mezcla y los moldes. Generalmente se utilizan aceites, parafinas o estearatos.

### 2.7.1.3 Prensado

El prensado es sin duda el método más utilizado para dar forma a las piezas cerámicas, ya que permite la fabricación de piezas relativamente complejas con tolerancias dimensionales estrechas y productividad, los dos tipos de prensados más usados son: el prensado uniaxial (matriz rígida) y prensado isostático (matriz flexible), ambos consisten en la compresión de un polvo, pero en diferentes matrices. En esta investigación usamos el prensado uniaxial para la elaboración de las probetas porcelánicas, por lo cual explicaremos más a detalle este tipo de proceso de conformado.



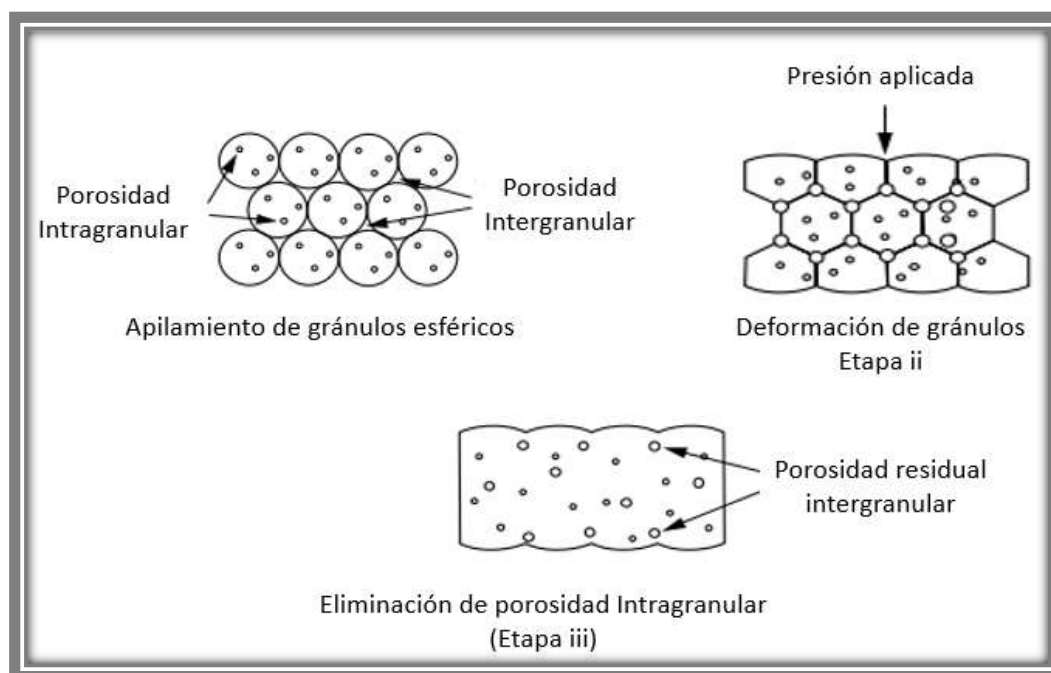
### 2.7.1.4 Prensado Uniaxial

Este proceso es realizado mediante la compactación del polvo en un molde. Aplicando presión en una sola dirección por medio de un pistón u otro dispositivo. Este proceso es muy utilizado debido a que permite fabricar una gran cantidad de piezas rápidamente con una uniformidad y tolerancias pequeñas.

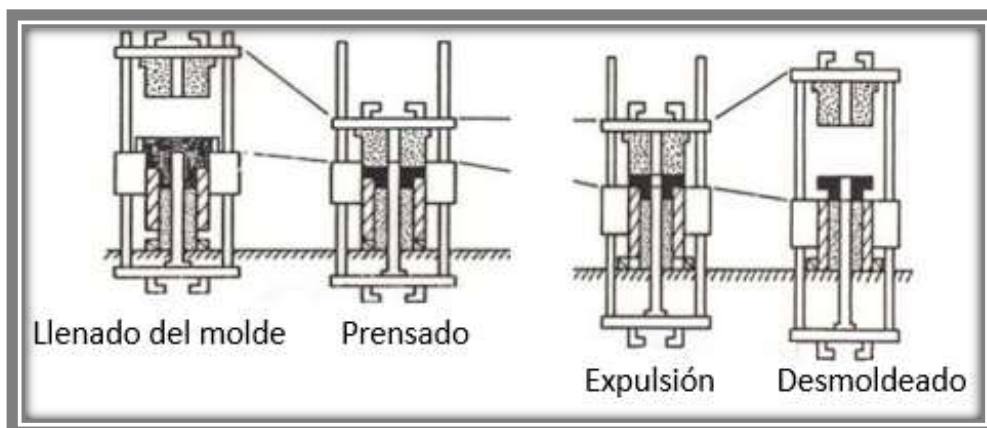
Generalmente se piensa que la secuencia de etapas que se producen durante el prensado está dada de la siguiente manera:

- i) Reordenación de los gránulos.
- ii) Deformación o fragmentación de los gránulos, eliminación de la porosidad entre los gránulos (macroporosidad intergranular).
- iii) Eliminación de la microporosidad presente inicialmente dentro de los gránulos (microporosidad Intragranular), por reordenamiento o fragmentación de las partículas.

Esta secuencia de etapas que ocurren durante el proceso de prensado se ilustra en la figura 11, y en la figura 12 se muestra la secuencia de pasos para realizar un proceso de conformado por presión uniaxial.



**Figura 11.** Evolución de la porosidad intragranular e intergranular durante el prensado [55].



**Figura 12.** Secuencia de pasos para realizar el proceso de conformado por presión uniaxial.

Pérez y colaboradores [57] determinaron en su investigación como la presión de moldeo en las piezas sin sinterizar tiene un efecto notable sobre la resistencia a la flexión y la carga soportada. Mencionan como esta presión de moldeo influye en el tamaño de los cristales de mulita y en el tamaño de los poros en la muestra sinterizada y la fuerte relación entre el espesor de la muestra y los poros cerrados en la baldosa cerámica.

Por otra parte en el 2017 Gültekin [58] realizó una investigación sobre la relación existente entre la temperatura de sinterización, el rango de velocidades de calentamiento con las propiedades físicas y mecánicas de un gres porcelánico, determinando que al incrementar el módulo de elasticidad, la resistencia mecánica, la contracción de sinterización y la densidad aparente existe una disminución en la porosidad total del cuerpo porcelánico.

### 2.7.1.5 Secado

Esta etapa es una de las más críticas en los procesos cerámicos. Su objetivo principal es la eliminación del agua o los aditivos orgánicos utilizados en el proceso de conformado, si esta etapa no se controla adecuadamente, esta fase del proceso genera fallas en el cuerpo en verde, provocando tensiones internas, aparición de grietas, desplazamiento de granos. Cuando se utiliza agua para la

elaboración de la pasta porcelánica, se encuentra rodeada de las partículas cerámicas, donde al momento del secado, las moléculas de agua sobre la superficie comienzan a evaporarse, mientras que, en el interior, el agua difunde hacia la superficie. Al terminar el proceso de secado, la pieza tendrá una ligera reducción de tamaño debido al agua evaporada en el interior que formaba parte de su volumen.

### **2.7.1.6 Esmaltado**

En la producción de la porcelana, el esmaltado es uno de los pasos más importantes tanto tecnológico como estético [59]. El principal objetivo de este proceso es agregarle al cuerpo porcelánico una serie de propiedades como resistencia química, resistencia a la abrasión, resistencia mecánica, impermeabilidad y una excelente apariencia estética.

### **2.7.1.7 Sinterizado**

En esta última etapa del proceso de fabricación, el cuerpo en verde secado y esmaltado, se calienta para producir la microestructura deseada de la porcelana triaxial. Estos cambios que ocurren durante esta etapa pueden ser complejos, dependiendo de la complejidad de los materiales usados. El proceso de sinterización comienza cuando la temperatura se encuentra en el rango de 0.5 a 0.75 de la temperatura de fusión, a esta temperatura el polvo no se funde, sino que comienza la unión entre partículas, una reducción de la porosidad (densificación) del cuerpo porcelánico y el esmalte se funde para obtener el recubrimiento deseado en la superficie del cuerpo.

El proceso de conformado de la porcelana triaxial es determinante para la obtención de la microestructura y fases que la conformaran, por eso es necesario conocer de antemano las características del cuerpo que se necesita obtener para en base a esto, realizar una buena selección del proceso de conformado.

Martín-Márquez [60] en su investigación sobre el efecto de la temperatura de en la sinterización de baldosas de gres porcelánico, evaluando las propiedades mecánicas y físicas en el rango de temperaturas de 1200 a 1300 °C, (cabe destacar que el autor hace más énfasis en el desarrollo de la porosidad). La porosidad aparente y abierta mostró un comportamiento decreciente con un aumento de la temperatura debido a una mayor formación de fase vítrea originada principalmente por el feldespatos, simultáneamente la porosidad cerrada mostro un incremento en todo el rango de temperatura de cocción, por la llamada hinchazón del cuerpo debido a la presión del gas dentro de los poros cerrados, que tiende a expandir los poros. Las propiedades mecánicas tuvieron un comportamiento similar a las reportadas comercialmente.

## 2.8 Nanotecnología en cerámicos

La presente investigación como su título lo menciona, está relacionada con el tema de la nanotecnología, que ha sido uno de las ramas más estudiados por los investigadores en los últimos años. En la siguiente sección describiremos algunos conceptos generales relacionados con la nanotecnología y también una breve revisión bibliográfica de algunas investigaciones realizadas por varios autores sobre la aplicación de la nanotecnología tanto en porcelana triaxial, dígame de grado eléctrico, dental o aplicado a otra clasificación, con el objetivo de obtener mejorar las propiedades finales de los materiales. De mismo modo se realizó una breve revisión bibliográfica del estado actual de la aplicación de las nano-arcillas tipo halosita principalmente, en la industria cerámica.

## 2.9 Conceptos generales de la nanotecnología

La nanotecnología se define como el diseño y fabricación de materiales, dispositivos y sistemas con control en dimensiones manométricas [61], estamos en presencia de la escala nano cuando las partículas presentan tamaños

inferiores a los 100 nm (un nanómetro es una billonésima parte de un metro  $10^{-9}$ ).

El término nanotecnología fue usado por primera vez por Norio Taniguchi en 1974 para referirse a la capacidad de diseñar materiales con una precisión a escala manométrica [64]. Aunque en 1959, el físico Richard Feynman, premio Nobel para la Física en 1965, se le ocurrió el brillante concepto de nano cuando dijo "hay mucho espacio en la parte inferior" durante una conferencia de la American Physical Society [62].

Algunas de las implicaciones de la nanotecnología para los materiales, dispositivos y sistemas, está dada por la miniaturización de materiales debido al enorme aumento de su superficie. Por tanto, para cualquier material cuyo rendimiento dependa de una superficie específica, las nanopartículas ofrecen una ventaja inmediata y automática. Una posible ventaja adicional es que las propiedades intrínsecas del material pueden mejorarse cuando se divide finamente.

En nuestra investigación utilizaremos como materia prima adicional la nanohaloisita, que además de tener en su composición química un porcentaje en peso elevado de alúmina, tiene una mayor área superficial que la arcilla micrométrica, materia prima que será sustituida y por consiguiente se deberá aumentar la cantidad de mulita en la microestructura, mejorando su desempeño mecánico y dieléctrico de la porcelana triaxial de grado eléctrico.

### 2.9.1 La nanotecnología en la cerámica triaxial

En los últimos años, los investigadores han mostrado un mayor interés en la aplicación de la nanociencia y la nanotecnología en los materiales cerámicos. Se han reportado numerosas investigaciones, las cuales se basan en la adición o sustitución de porcentajes variables de materiales a escala nanométrica, tanto

en la cerámica tradicional como en la avanzada, mejorando sus propiedades finales como mecánicas, eléctricas, ópticas y físicas.

### 2.9.2 Adición de nano partículas en porcelana dental

Wu y colaboradores en el 2005 [63] estudiaron la influencia de adicionar nanopartículas de leucita tetragonal ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ) en las propiedades de la porcelana dental. En esta investigación incorporaron leucita en un 0, 5, 10, 15, 20 y 25 % en peso. Según los resultados, la diferencia de expansión térmica entre la matriz vítrea y la nano-leucita provocó la aparición de microporos en la interfase cristalina favoreciendo a la liberación de tensiones y manteniendo la dureza del material. De acuerdo a los resultados, la resistencia a la flexión de la porcelana dental aumentó hasta un 85% con la adición de 25% en peso, respecto a la formulación sin nano-leucita. El autor atribuye este resultado a la aparición de una segunda fase dispersa (nano-leucitas) en la matriz porcelánica, reforzando esta misma.

En el 2015 Rodríguez Quiroz y colaboradores [64] estudiaron el efecto de las nanopartículas de sílice en la reflectancia y cristalinidad en materiales compuestos de uso dental. Usaron dos tipos de nano-sílice Aerosil 200 no funcionalizado y Aerosil DT4 funcionalizado, estos reportan, de que manera la presencia de cúmulos de partículas afecta directamente la reflectancia en las muestras y que mientras más pequeño sea el tamaño de partículas entonces habrá un mejoramiento de la propiedad de reflectancia. Los resultados del DSC mostraron que la presencia de partículas modificaba significativamente la cristalinidad del material compuesto, debiéndose al hecho de que los segmentos de las cadenas de polímeros están químicamente unidos a las partículas, por lo que aún fue más difícil organizarse.

Nevarez- Rascon [65] y colaboradores añadieron filamentos de alúmina ( $Al_2O_{3(f)}$ ) en un material nano-compuesto ( $Al_2O_{3(f)} + Al_2O_{3(n)} + TZ-3Y$ ) para diferentes aplicaciones dentales. Evaluaron la influencia de estos filamentos en la dureza

Vickers y la tenacidad a la fractura. Sus resultados mostraron como el aumento en la adición de estos filamentos<sup>(f)</sup> a partir de un 4% en peso disminuía la dureza y al mismo tiempo la tenacidad presentaba un comportamiento similar, estos resultados desfavorables lo atribuyen a la difícil dispersión de estos filamentos en la matriz, a una disminución en la densidad del cuerpo sinterizado y por consecuencia un aumento en la porosidad.

Morena y colaboradores [70] estudiaron el efecto de incorporar  $ZrO_2$  en una porcelana triaxial del tipo dental, en concentraciones de 15 y 30% en peso. Encontraron que al incorporar 15% de  $ZrO_2$  en la composición inicial, la resistencia mecánica a la flexión incrementa en un 4.4%, mientras que para adiciones de 30% de  $ZrO_2$ , el incremento fue de 33.7% y la tenacidad a la fractura aumento en 34%. Una de las posibles causas de estos comportamientos, es el fenómeno relacionado con la microgrietas formadas alrededor de los granos de circonia, así como a sus transformaciones polimórficas.

### 2.9.3 Adición de nano partículas en la porcelana eléctrica

Goeuriot e investigadores[67], en el 2004, su estudio estuvo dirigido a evaluar la influencia en las propiedades de adicionar nano-alúmina en la reactividad y propiedades mecánicas de una porcelana eléctrica aluminosa. Goeuriot encontró que al adicionar nano-alúmina desde gel bohemita, no solo aumentó la resistencia a la flexión de la muestra porcelánica en verde, por la formación de enlaces de hidrógeno dentro de las mezclas de porcelana, sino también tuvo un efecto beneficioso sobre la resistencia a la flexión al aumentar 10% para las muestras en verde y 15% para la sinterizadas en comparación con las muestras sin nanopartículas, donde este fortalecimiento es debido a una mayor formación de la fase mulita y una disminución en el tamaño de los poros en la muestra porcelánica.

En 2010 Zhuang y colaboradores[68] investigaron un recubrimiento basado en dióxido de titanio de tamaño nanométrico para mejorar el rendimiento de los

aislantes de porcelana bajo condiciones de contaminación. Sus resultados arrojaron que los recubrimientos de películas de  $n\text{-TiO}_2$  sobre la superficie del aislante mejoraron tanto el rendimiento de autolimpieza como las propiedades eléctricas del voltaje de descarga en húmedo CA (6%) respecto a u aislador sin este recubrimiento.

En el 2014 Contreras [14] en su investigación agregó nano óxidos de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y circonia ( $\text{ZrO}_2$ ) en una matriz porcelánica triaxial silicosa y evaluó el efecto en las propiedades eléctricas y mecánicas, tanto a estudió laboratorio como prototipo. Los resultados a nivel laboratorio mostraron las adiciones de estas nanopartículas (0-8% en peso) mejoraron la resistencia a la flexión hasta un 38 % en comparación con la probeta base. Los resultados a nivel prototipo mostraron una mejora mecánica de un 20 % aproximadamente con la adición de las nanopartículas (0-1% en peso) en comparación con la formulación base. Mientras que para las propiedades dieléctricas se obtuvo una mejora de hasta un 30 % debido a la adición de estas nanopartículas. Este aumento de la resistencia mecánica y reforzamiento de la microestructura estuvo dado por una densificación del cuerpo y un aumento de la fase mulita.

En 2020 Alonso de la Garza, D.A en el [15] evaluó la influencia de la adición de partículas de dióxido de nano-titanio (1, 3, 5 y 8 % en peso) en las propiedades de la sinterización de muestras prensadas uniaxialmente en la matriz de una porcelana triaxial para aplicaciones eléctricas. En sus resultados las composiciones nanoestructuradas mostraron una resistencia mecánica de aproximadamente un 65% mayor que la exhibida por la porcelana silicosa tradicional. Las partículas de dióxido de nano-titanio desarrollaron tensiones de compresión (efecto de pretensor) en la fase vítrea, debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica que muestran. Además, las partículas dispersas de dióxido de nano-titanio actúan como una fuerte barrera causando la desviación de la grieta al aplicar cargas.



En mayo del 2020 Desouky y colaboradores [69] estudiaron las características aislantes y físicas de los materiales dieléctricos de porcelana HV utilizando nano-sílice. Las muestras se prepararon añadiendo (5,10 y 15 % en peso) y se evaluaron a diferentes temperaturas de sinterización desde (1100 a 1400 °C) sus propiedades físicas y dieléctricas para cada composición. En sus resultados mostraron que al aumentar la incorporación de nano-sílice, mejoraban sus propiedades físicas y dieléctricas debido a que el aumento de la temperatura de sinterización aumentaba el contenido de la fase vítrea de la matriz.

## 2.10 Utilización de Nano-arcillas

Shakrani y colaboradores en el 2017 [70] elaboraron un resumen del comportamiento de las nano-arcillas como reemplazo del cemento y aditivos para el desempeño de pavimentos de hormigón permeable, tras varios artículos revisados concluyen que la adición de este material al hormigón permeable ha demostrado mejoras en las propiedades mecánicas como la resistencia a la flexión, aumentando también la durabilidad como congelación–descongelación y resistencia a la penetración de cloruros, y resultando una microestructura más densa que al mismo tiempo disminuye la porosidad y propiedades de permeabilidad y absorción al agua.

En el 2017 Piña-Parás y colaboradores [71] hacen un resumen de las diferentes aplicaciones y usos de las nano-arcillas en el campo de la Biomedicina, por diferentes autores estas nano-arcillas han sido motivo de estudio de varios investigadores, empleándola como reforzamiento de la matriz polimérica mejorando las propiedades mecánicas, térmicas y anticorrosivas.

Entre varios artículos citados, destacamos que en el 2017 Bonifacio y colaboradores [72] evaluaron el efecto de la introducción de nanotubos de haloisita (HNT) en una matriz polimérica de Gellam-gum y glicerol para aplicaciones de ingeniería de tejidos blandos, añadiendo a la matriz polimérica concentraciones de 0.2, 0.5 y 1 % en peso respectivamente. Se observó una

mejora del módulo de compresión al agregar HNT (hasta un 25%) en el gel polimérico. Este efecto de refuerzo mecánico lo atribuyen a un mecanismo adicional de disipación de energía introducido por los nanotubos en los geles poliméricos.

Shah y colaboradores [73] en estudios recientes de dinámica molecular sugieren que este mecanismo disipador adicional es el resultado de la movilidad de los nano-relleno, que durante el proceso de deformación, el HNT puede orientarse y alinearse bajo tensión de compresión, creando enlaces cruzados temporales entre cadenas de polímero, creando así una región local de mayor resistencia.

Según la bibliografía, la adición de nanopartículas en materiales cerámicos mejoran las propiedades físicas, mecánicas y micro estructurales. En la revisión de literatura la utilización de la nano-arcilla y la nano-haloisita ha sido usada generalmente en matrices poliméricas en las cuales ha mostrado excelentes resultados, encontrándose poca utilización de esta en materiales cerámicos especialmente en porcelana.

Lo anterior expuesto ratifica y justifica la utilización de nano-materiales sugeridos en esta tesis, para que sean agregadas en la formulación porcelánica silicosa, con el objetivo de incrementar sus propiedades finales, tanto físicas, mecánicas, como dieléctricas.

## Capítulo 3.

### Metodología Experimental

El presente capítulo tiene como objetivo describir las características de las materias primas utilizadas para la preparación de las muestras porcelánicas. Se detalla el procedimiento seguido para la preparación de las probetas porcelánicas y se explican las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de dichas probetas.

#### 3.1 Materias Primas

En base a las referencias bibliográficas, fueron seleccionadas las materias primas usadas en la presente investigación para la preparación de una formulación típica de una porcelana triaxial silicosa de grado eléctrico; arcilla y caolín ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y feldespato sódico ( $\text{Na}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ).

Según la revisión de literatura sobre los conceptos nanotecnológicos aplicados en materiales cerámicos y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en estas investigaciones observamos que el uso de nanopartículas, incrementan las propiedades finales del sistema porcelánico mediante las distintas hipótesis de reforzamiento de la microestructura de una porcelana triaxial silicosa.

En base a estos resultados y a su composición química hemos seleccionado la nano-haloisita para determinar el efecto de su inserción en la microestructura y las propiedades finales del sistema porcelánico silicoso, específicamente el desempeño físico, mecánico y dieléctrico.

Los nanos tubos de haloisita utilizadas en el proyecto de investigación fueron proveídas por Macro-M, estas son un producto natural, de pureza mayor al 90%, con una elevada área superficial.

En la tabla 4 se muestra una breve descripción de las principales características de las materias primas utilizadas para la elaboración de las probetas porcelánicas.

**Tabla 4.** Materias primas utilizadas en las pruebas y sus principales características.

Materia Prima	Descripción	Tamaño de Partícula	Pureza
Arcilla y caolín	Confiere la plasticidad necesaria a la pasta porcelánicas para un mejor conformado.	<75µm	Uso industrial
Feldespatos	Funciona como relleno y fundente, ayudando en la vitrificación del cuerpo	<75µm	Uso Industrial
Cuarzo	Actúa como relleno en el cuerpo porcelánico, reduciendo la contracción durante el sinterizado.	<75µm	Uso industrial
Nano halosita	Deberá mejorar el desempeño mecánico y dieléctrico de la porcelana	Longitud: 1,5 µm Diámetro: 20-120 nm	>90 %

## 3.2 Caracterización de las materias primas

### 3.2.1 Caracterización por fluorescencia de rayos-X (FRX)

La composición química de las materias primas utilizadas para la elaboración de las probetas porcelánicas experimentales se utilizó la técnica de caracterización de fluorescencias de rayos-X (FRX), con un espectrómetro marca Philips modelo PW 2400 (figura 13).



**Figura 13.** Espectrómetro de fluorescencia de rayos-X (FRX).

En la tabla 5 se muestra la composición química de cada una de las materias primas usadas en la elaboración de las probetas, según los resultados de la prueba de fluorescencia de rayos- X. Todas las materias primas primarias son de grado industrial y son las típicas usadas para la elaboración de un aislador eléctrico de porcelana.

**Tabla 5.** Composición química de las materias primas.

	CAOLÍN	NANO ARCILLA	ARCILLA K BLEND	Cuarzo	Feldespatos
ÓXIDOS	%PESO	%PESO	%PESO	%PESO	%PESO
Na <sub>2</sub> O	0,42	0,76	0,41	0,39	2,53
MgO	<0.10	<0.10	0,12	<0.10	<0.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,49	38,21	36,47	1,57	16,07
SiO <sub>2</sub>	63,36	51,85	62,14	97,06	68,09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,72	2,01	0,61	-	0,43
K <sub>2</sub> O	2,01	0,18	1,25	0,54	10,97
CaO	0,29	0,72	0,60	0,17	1,05
TiO <sub>2</sub>	2,07	0,13	4,18	0,13	0,11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,55	6,08	4,16	0,10	0,64
BaO	<0.10	0,10	<0.10	-	<0.10

En la tabla podemos observar que el porcentaje de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de las nano-haloisita es más elevado que la arcilla usada de tamaño micrométrico.

### 3.2.2 Caracterización por rayos-X

Las fases cristalinas presentes en cada una de las materias primas utilizadas en la elaboración de las probetas porcelánicas experimentales fueron identificadas mediante la técnica de difracción de rayos-X, utilizando el método de polvos. El equipo utilizado para esta técnica fue un difractómetro Empyrean de PANalytical (ver figura 14) con radiación de Co ( $K\alpha = 1.789 \text{ \AA}$ ). Las condiciones de trabajo fueron 40 kV, 40 mA y un detector PIXcel 1D. El barrido se realizó en el rango de  $5^\circ$  a  $110^\circ$ , con un paso de 0.013 y 20 s de permanencia en modo continuo.



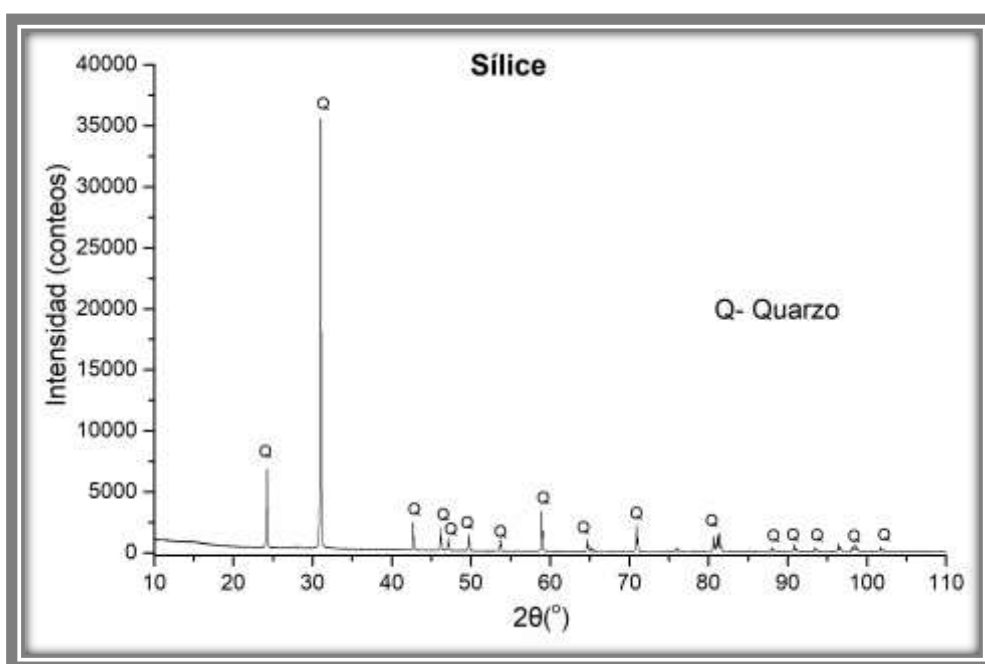
**Figura 14.** Equipo de difracción de rayos-X marca Empyrean de PANalytical.

## CAPÍTULO III

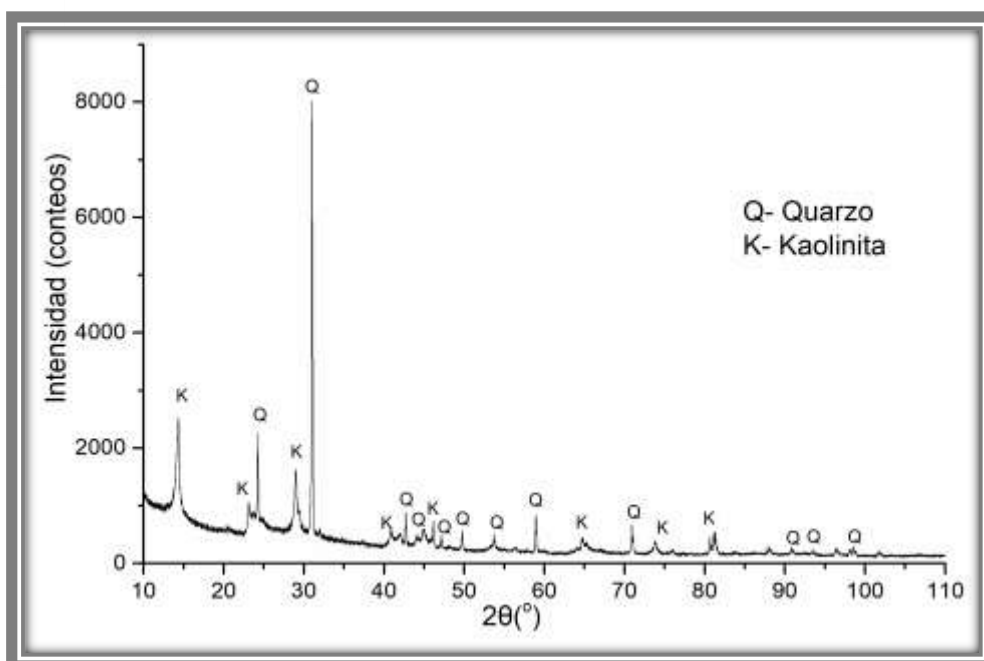
Los difractogramas que a continuación serán presentados, nos muestran las fases mineralógicas identificadas en cada una de las materias primas.

En la figura 15 se observa el difractograma correspondiente al polvo de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), donde la fase mineralógica principal es el cuarzo.

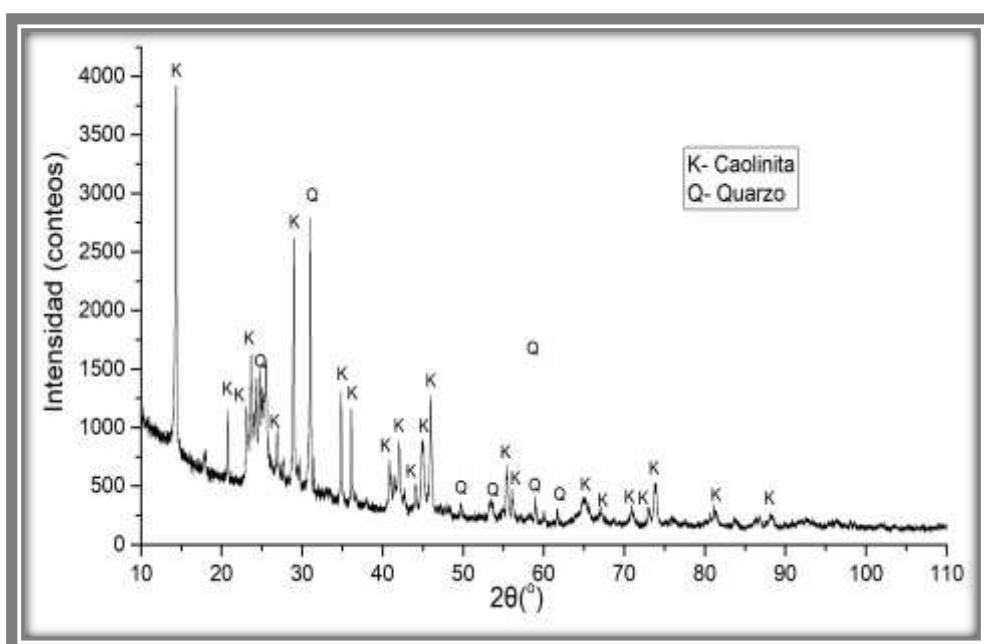
Las figuras 16, 17 y 18 nos muestran los patrones de difracción obtenidos para la arcilla, caolín y el feldespato sódico. Para la arcilla se identificaron 2 fases cristalinas, (1) el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), (2) la caolinita, que es un aluminosilicato hidratado con formulación ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). En el caolín se identificó solamente como fase principal la caolinita y unas pequeñas reflexiones de cuarzo. El feldespato sódico utilizado presentó dos fases cristalinas, la albita y el aluminosilicato de sodio ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ).



**Figura 15.** Análisis de difracción de rayos X de la sílice.

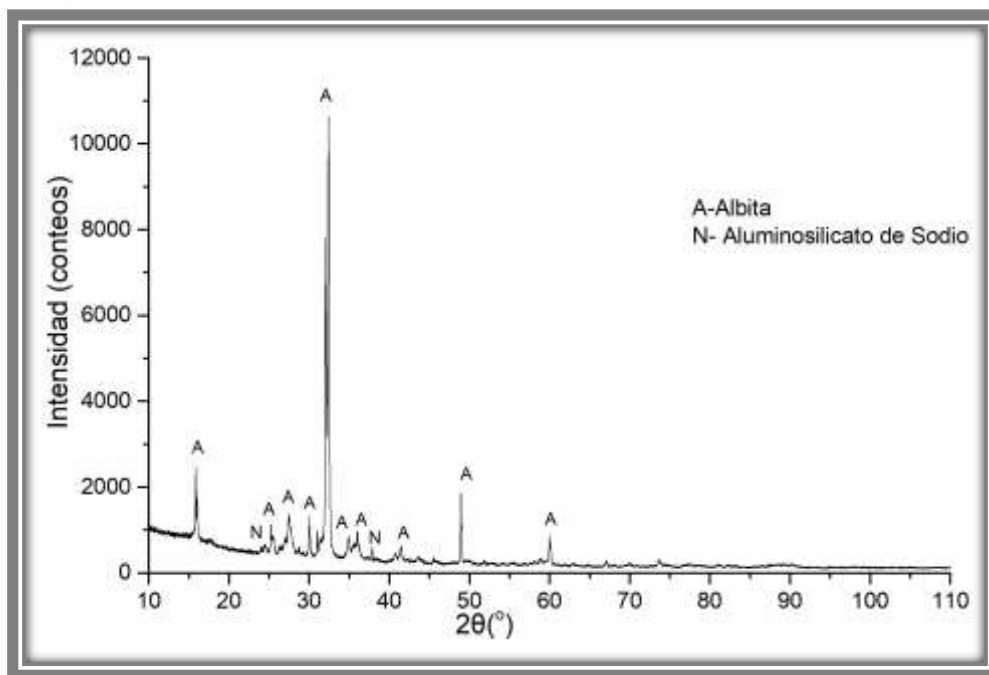


**Figura 16.** Análisis de difracción de rayos X de la arcilla.



**Figura 17.** Análisis de difracción de rayos X del caolín.



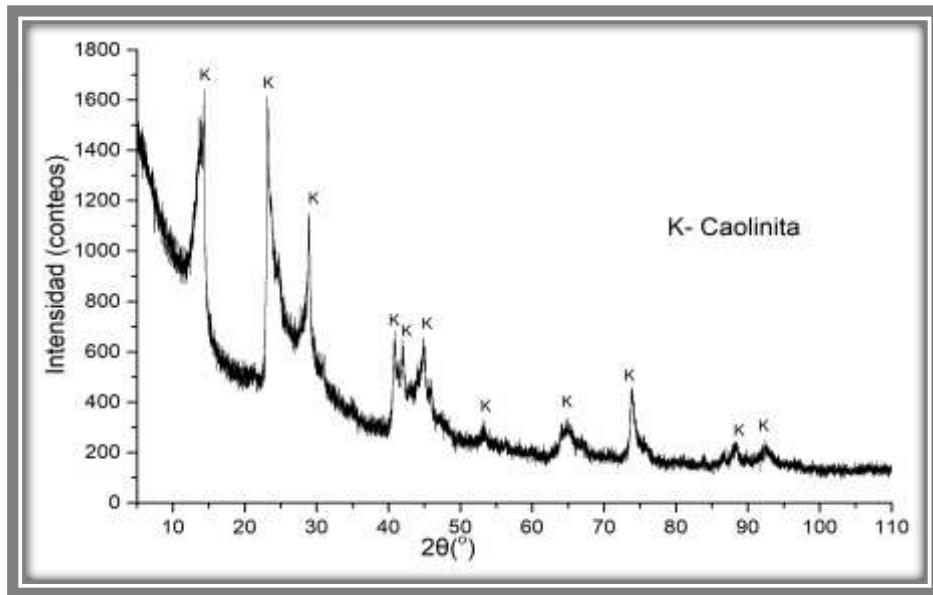


**Figura 18.** Análisis de difracción de rayos X del feldespato sódico.

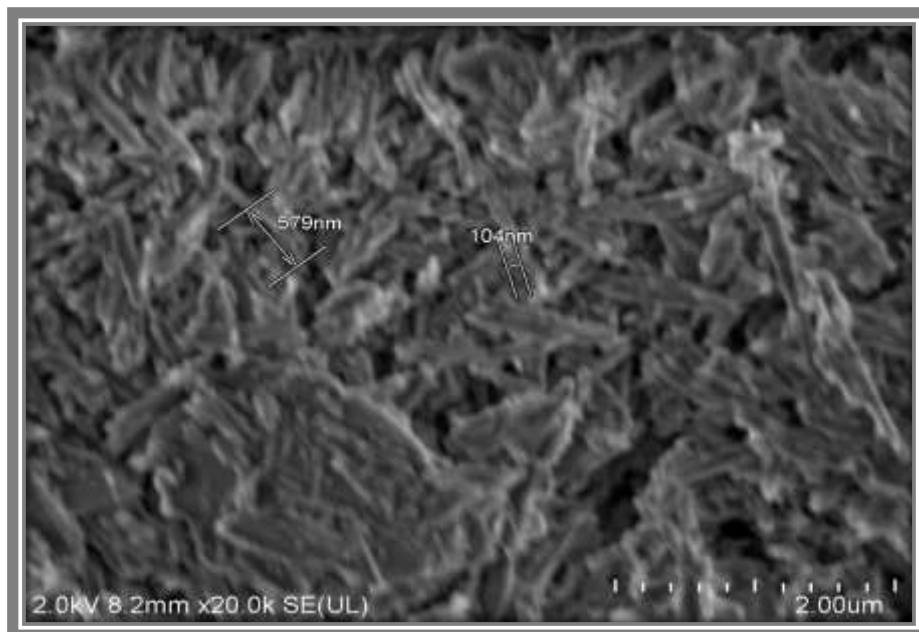
### 3.2.3 Caracterización de la nano haloisita (nH)

En la figura 19 podemos observar el patrón de difracción de rayos X para los nano-tubos de haloisita, donde su única fase es la caolinita.

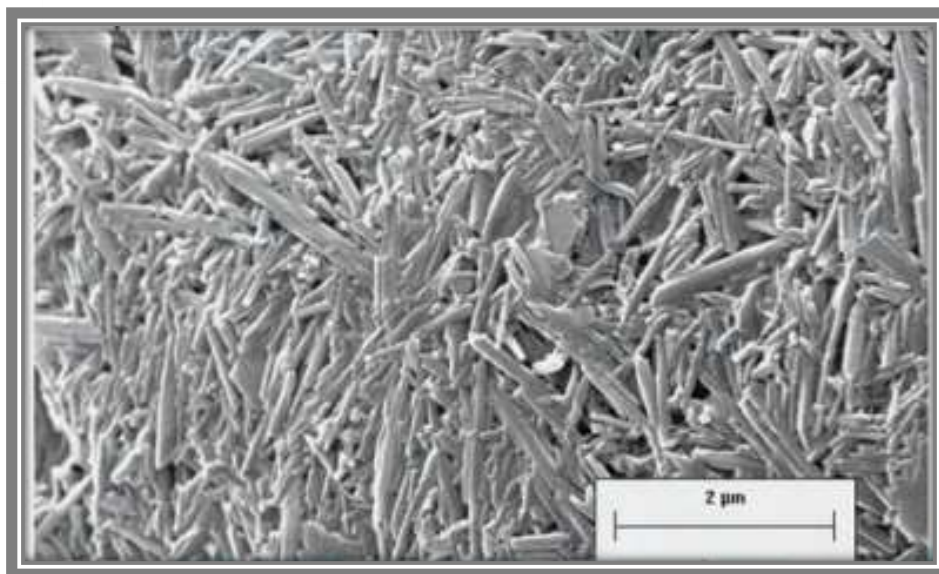
Según la ficha técnica proporcionada por los proveedores, la nano-haloisita es de tipo natural, con morfología tubular y una pureza >90%, con una longitud entre 1-5  $\mu\text{m}$  de longitud y entre 20 a 120 nm de diámetro exterior. Mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM) se pudo corroborar estos datos, mostrándose los resultados en la imagen de la figura 20. Mientras que en la figura 21 se muestra la imagen proporcionada por el proveedor.



**Figura 19.** Análisis de difracción de rayos X de la nano-haloisita.



**Figura 20.** Análisis morfológico de los nano-tubos de haloisita mediante SEM.



**Figura 21.** Imagen proporcionada por el proveedor de las nano haloisita.

### 3.3 Diseño de las formulaciones experimentales

Como punto inicial de la presente investigación quedaron definidas las formulaciones para comenzar la investigación del concepto de reforzamiento mecánico de una porcelana triaxial de grado eléctrico mediante la incorporación de nano-arcilla. Según el estudio del estado del arte, fue definida que la concentración de nanopartículas usada mayormente en sistemas cerámicos se establecen principalmente en un rango de 0.5% a un 10 % en peso. En nuestra investigación se decidió usar hasta un 15 % en peso de nano-haloisita, para estudiar el comportamiento en la microestructura y desempeño en las propiedades finales con cantidades mayores a lo reportado normalmente. En base a estas conclusiones se añadieron las nanopartículas en concentraciones de 0.5, 1, 3, 5, 8, 10, 12 y 15% en peso. Por lo tanto, tenemos un total de 9 formulaciones: un sistema base (arcilla-cuarzo-feldespatos) más 8 formulaciones donde se le añade a la base el % nH en peso correspondiente.

Se realizaron 8 probetas por cada formulación resultando un total de 72 probetas para analizar, las cuales serán ensayadas bajo las diferentes técnicas de caracterización y pruebas físicas y mecánicas.

En la tabla 6, se muestran las 9 formulaciones porcelánicas experimentales con cada % en peso usado para su conformado, las cuales fueron preparadas mediante un proceso de mezclado en seco. La formulación base A está compuesta por las materias primas primarias para una porcelana triaxial silicosa: arcilla-cuarzo-feldespato, mientras que las otras formulaciones experimentales están compuestas por la misma formulación de la base A más la inserción de las nano haloisita (nH) con su respectivo porcentaje de adición.

**Tabla 6.** Formulaciones experimentales a escala laboratorio para la investigación.

	Formulación (% en peso)								
<u>Materias Primas</u>	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Cuarzo +Feldespato	52,8 %	52,8 %	52,8 %	52,8 %	52,8 %	52,8 %	52,8 %	52,8 %	52,8 %
Arcilla + Caolín	47,2 %	46,7 %	46,2 %	44,2 %	42,2 %	39,2 %	37,2 %	35,2 %	32,2 %
Nano Haloisita (nH)	-	0,5 %	1 %	3 %	5 %	8 %	10 %	12 %	15 %

### 3.4 Proceso de elaboración de las probetas porcelánicas experimentales

Para la obtención de las probetas experimentales primeramente se realizó una adecuada selección de las materias primas, siendo estas las utilizadas en la industria con un tamaño de partículas menor a las 75  $\mu\text{m}$ , indicado en la tabla 4.

Seguido a la selección, se llevó a cabo el proceso de pesado de cada una de las materias primas, según el porcentaje en peso correspondiente usado para cada formulación, relación mostrada en la tabla 6, estas fueron pesadas en una balanza de precisión marca Explorer OHAUS. Posteriormente al pesaje de cada

uno de los polvos, se añadieron a un recipiente para su adecuada homogenización mediante una agitación manual por un tiempo de 10 minutos, una vez transcurrido este tiempo y mezclados estos, se añadieron las nH según los porcentajes especificados para cada formulación, agitando manualmente toda la mezcla por un tiempo de 5 min.

Para llevar a cabo el proceso de conformado por prensado uniaxial, se usó un dado de acero inoxidable con forma cilíndrica, el cual está compuesto de un vástago, dos pastillas, una base inferior y superior y un cilindro hueco, todos estos elementos del dado fueron limpiados exhaustivamente con alcohol para evitar alguna contaminación por restos de otra materia prima diferente a la utilizada, que pudiera modificar la microestructura final de las muestras porcelánicas. Posteriormente a la limpieza del dado, se aplicó una pequeña capa de vaselina a todos los elementos del dado, actuando como un lubricante, para obtener un mejor acabado de la muestra en verde, evitando que esta pueda fracturarse o desprender alguna parte de su estructura al momento de ser extraída del molde. Finalizado estos pasos de la preparación del dado se vierte la mezcla en el interior del dado y es llevado a la prensa hidráulica marca Dogo Toulou con una capacidad de 14 ton., donde se somete al prensado uniaxial con una presión de 200 MPa por un tiempo de 2 min. Transcurrido este lapso de tiempo se retira la probeta cerámica con mucho cuidado para evitar daños en su estructura. Ese mismo proceso descrito anteriormente fue realizado para cada una de las probetas porcelánicas, las cuales tienen dimensiones aproximadas de 25 mm de diámetro y 20 mm de altura. Cabe destacar que se realizaron 8 probetas por cada formulación. En la figura 22 se muestran las probetas porcelánicas una vez terminado el proceso de conformado por presión uniaxial.



**Figura 22.** Muestras porcelánicas conformadas por prensado uniaxial.

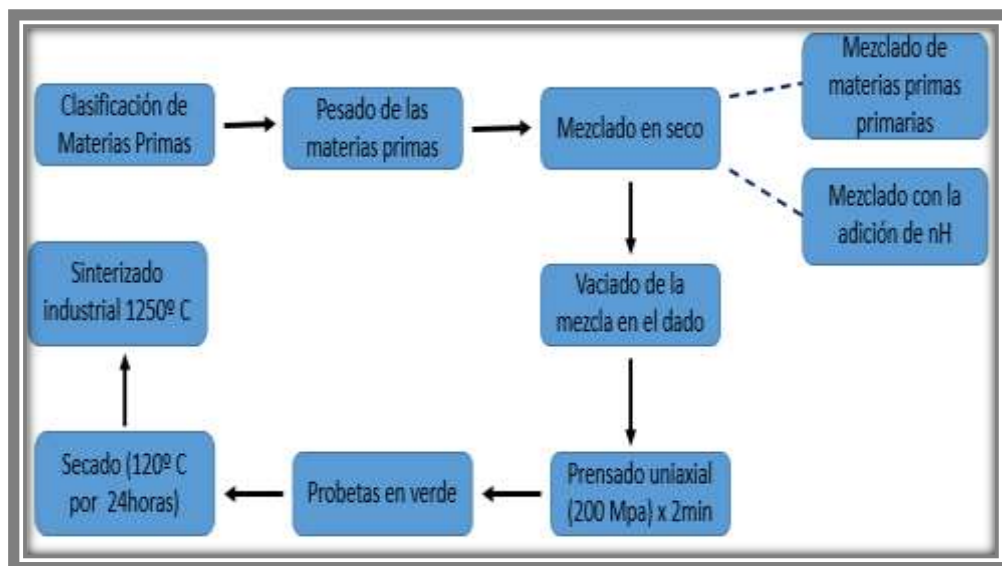
Una vez terminado el conformado de todas las probetas experimentales fueron sometidas a un tratamiento térmico en un horno o mufla, a una temperatura de 120 °C por un tiempo de 24 horas, para eliminar el agua química y la vaselina usada en el dado.

Finalizado el tratamiento térmico de secado, las probetas pasaron a la última etapa del proceso, esta consiste en el tratamiento de quemado o sinterizado de las probetas. Las probetas experimentales fueron introducidas en el interior de un horno industrial a con una rampa de sinterizado industrial con una temperatura máxima de 1250 °C con un tiempo de permanencia en el horno de aproximadamente 32 horas. En la figura 23 se muestran las probetas porcelánicas antes de ser introducidas en el horno industrial para su sinterizado. Mientras que en la figura 24 se muestra gráficamente todo el proceso para la obtención de las probetas porcelánicas.





**Figura 23.** Probetas porcelánicas antes de entrar al horno para su sinterizado.



**Figura 24.** Proceso para la obtención de las probetas porcelánicas.

### 3.5 Análisis de las probetas porcelánicas

Una vez obtenidas todas las probetas de las 9 formulaciones, se realizaron una serie de pruebas para evaluar el efecto de la adición de nH en las propiedades finales de una porcelana silicosa típica.

Como primera parte del análisis experimental, se determinaron las propiedades físicas (densidad en bulto, porosidad aparente y absorción de agua), mientras que para las propiedades mecánicas se realizaron ensayos de resistencia mecánica a la compresión, microdureza y tenacidad a la fractura ( $K_{Ic}$ ), donde por último se evaluaron las fases microestructurales presentes mediante difracción de rayos-X y la caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido (SEM).

#### 3.5.1 Evaluación de las propiedades físicas

Para determinar las propiedades físicas de los cuerpos porcelánicos (densidad en bulto, porosidad y absorción de agua) fueron evaluadas por el método de Arquímedes según la norma ASTM373 (método del agua hirviendo). Primeramente, las probetas experimentales se pesaron en seco (D), luego fueron introducidas en un recipiente con agua, una vez el agua hirviendo se dejaron por un tiempo de 2 horas bajo esta condición, monitoreando que en todo momento las probetas estuvieran sumergidas en el agua y no tuviesen contacto entre sí.

Transcurrido este tiempo de 2 horas, se retiraron de la parrilla eléctrica y se colocaron en la mesa de trabajo donde se mantuvieron en reposo por 24 horas a una temperatura ambiente dentro del recipiente con agua. Finalmente, se sacaron las muestras del recipiente con agua determinando el peso suspendido (S) y el peso húmedo (M).



## CAPÍTULO III

Para realizar el peso húmedo, se sacaron las probetas del recipiente y se rodaron por una tela donde se eliminó las gotas de agua de la superficie y se pesaron con ayuda de una báscula digital.

El peso suspendido fue determinado justamente después de obtener el peso húmedo, para esto fue necesario utilizar un dispositivo acomodado a la balanza para que la probeta quedara suspendida y cubierta totalmente por el agua dentro del vaso precipitado.

En la figura 25 se muestra el recipiente donde se colocaron las probetas para realizar dicha prueba y la balanza y aditamento utilizado para medir el peso suspendido.



**Figura 25.** Recipiente donde se colocaron las probetas experimentales (izquierda) y balanza y aditamento para el peso suspendido (derecha).

Después de cumplir con el procedimiento descrito, las propiedades físicas de las muestras porcelánicas fueron determinadas mediante las siguientes ecuaciones:

$$\text{Densidad en bulto (g/cm}^3\text{)} = \frac{D}{M-S} \quad (1)$$

$$\text{Porosidad aparente (\%)} = \frac{M-D}{M-S} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Absorción de agua (\%)} = \frac{M-D}{M} \times 100 \quad (3)$$

Donde:

D: Pesos en seco (g)

S: Peso suspendido (g)

M: Peso húmedo (g)

### 3.5.2 Propiedades mecánicas

Para determinar las propiedades mecánicas de las probetas porcelánicas sinterizadas, se realizó la prueba de resistencia a la compresión en frío, teniendo como referencia la norma ASTM C773. Para esta prueba se utilizaron 5 probetas de cada formulación, a las cuales se le aplicó un lijado superficial con el objetivo de eliminar los bordes producidos por el dado en el prensado de los polvos, con el objetivo de que la superficie quedara completamente plana para evitar falsos valores, éstas contaban con un diámetro de 25 mm y una altura de 20 mm aproximadamente, cuales fueron ensayadas en una prensa hidráulica marca INSTRON modelo 600DX ver figura 26.

Las probetas fueron colocadas con una alineación con el centro del cabezal móvil donde posteriormente se comienza con la aplicación de la carga sobre la probeta porcelánica con una velocidad de avance de 0.3601 mm/min, hasta ocasionar la falla de la probeta, en la figura 26 podemos ver cómo quedó la muestra después de fracturarse.



**Figura 26.** Equipo utilizado para la prueba de resistencia mecánica a la compresión (izquierda) y probeta fracturada después de la prueba (derecha).

El valor de la resistencia mecánica a la compresión de las probetas porcelánicas se determinó mediante la ecuación siguiente:

$$\text{Resistencia a la compresión (MPa)} = \frac{P}{A} \quad (4)$$

Donde:

P: Carga aplicada hasta que falla la probeta (N)

A: Área de contacto de la probeta porcelánica (mm<sup>2</sup>)

### 3.6 Análisis de fases

Para la caracterización de las muestras mineralógicamente usamos la técnica de difracción de Rayos-X utilizando la técnica de polvos, con el objetivo de determinar las fases que componen a las probetas porcelánicas en cada formulación y ver su comportamiento luego de ser sinterizadas.

Los polvos utilizados fueron obtenidos mediante la recolección de partes de las probetas ensayadas que colapsaron en la resistencia a la compresión. Estas partes recolectadas de las diferentes formulaciones fueron molidas manualmente en un mortero de ágata, hasta tener un tamaño de partícula  $<45\mu\text{m}$ .

Las muestras fueron analizadas en el mismo difractómetro donde se analizaron las materias primas, donde sus parámetros están indicados en el subtema 3.2.2.

### 3.6.1 Análisis microestructural

El análisis microestructural de las muestras porcelánicas sinterizadas fue estudiado mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) JEOL JSM-6510LV (ver figura 27). Este equipo está equipado con un detector de espectroscopia por dispersión (EDS) para realizar análisis semicuantitativo de las fases que componen la microestructura de las probetas porcelánicas.



**Figura 27.** Equipo utilizado para la microscopía electrónica de barrido (SEM).

## CAPÍTULO III

Para llevar a cabo esta técnica se tomaron una muestra de cada formulación porcelánica, estas fueron pulidas con lijas de carburo de silicio pasando de lijas gruesas a la más fina (80, 120, 180, 220, 500, 600, 800, 1000, 1200, 800/1200, 1200/4000 y 2400/4000) todas hasta acabado espejo con el fin de obtener tener una superficie libre de defectos y buenas imágenes en el microscopio electrónico de barrido. Por ultimo las probetas porcelánicas fueron recubiertas en su superficie con una capa delgada de oro, con el objetivo de lograr las características conductoras necesarias para poder realizar esta técnica de SEM. (ver figura 28).

Se tomaron imágenes a las microestructuras a diferentes magnificaciones donde se definieron los rasgos microestructurales y morfológicos de cada formulación porcelánica, así como también se cuantificaron las fases presentes mediante el uso del EDS.



**Figura 28.** Equipo utilizado para recubrir las probetas con oro marca Quorum Q150R ES.

### 3.6.2 Microdureza

La caracterización mecánica de las probetas cerámicas se realizó en un microindentador Shimadzu HVM-G, como el que se muestra en la Figura 29.

Para la evaluación de la resistencia a la indentación de estos materiales fue necesario tener una superficie totalmente pulida y usar un indentador para concreto con punta de carburo de tungsteno. El tiempo de carga fue de 10 segundos con una fuerza de carga establecida de 1 kgf, realizando 15 indentaciones por formulación. El procedimiento para realizar la prueba fue basado en la norma ASTM- E 384–05a. Estos valores de dureza fueron calculados mediante la ecuación 5:

$$HV = 1.854 \frac{P}{D^2} \quad (5)$$

Donde:

HV = dureza en Vickers (MPa)

D = Área de indentación ( $\mu\text{m}$ )

P = Carga (kgf)

Haciendo uso del mismo equipo, se midió la tenacidad a la fractura ( $K_{Ic}$ ), mediante la utilización de una ecuación semiempírica (ver ecuación 6) basado en el método IF (Indentation Fracture), es necesario recalcar de que este método no ha sido normalizado, debido a que la ecuación producto al modelamiento involucra constantes de calibración que introducen errores sistemáticos y también errores que surgen de las imprecisiones en las mediciones necesarias en el ensayo, pero a pesar de esto este método sigue siendo muy utilizado dada su relativa facilidad de aplicación [\[\[74\]\]](#). En la figura 29 podemos observar la configuración de una indentación Vickers en un material frágil.

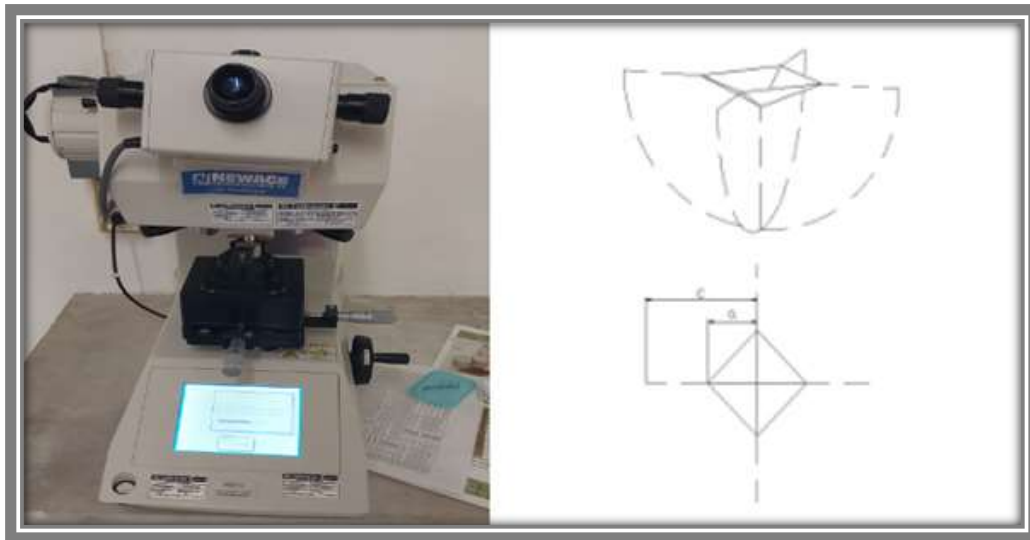
$$K_{Ic} = 0.0752 \frac{P}{C^{3/2}} \quad (6)$$

Donde:

$K_{Ic}$  = tenacidad a la fractura ( $MPa\text{m}^{1/2}$ )

P = Carga aplicada (kgf)

C = longitud de la grieta ( $\mu\text{m}$ )



**Figura 29.** Microindentador utilizado para la medición de la dureza Vickers y  $K_{Ic}$  (izquierda) y configuración característica de la huella realizada por el indentador (derecha).

## Capítulo 4.

### **Análisis y discusión de resultados**

#### **Introducción**

En el presente capítulo se muestran y analizan los resultados de las diferentes pruebas físicas: densidad aparente, porosidad y absorción de agua, también se realiza un análisis de los rasgos microestructurales de las probetas cerámicas sinterizadas y la relación existente entre las propiedades mecánicas y físicas con la microestructura de cada una de las formulaciones de las muestras porcelánicas.

#### **4.1 Propiedades físicas de las probetas porcelánicas.**

##### **4.1.1 Densidad en bulto, porosidad aparente y absorción de agua**

La densidad y porosidad aparente han sido reportadas como una de las propiedades más importantes en los materiales cerámicos para que estos materiales mantengan un adecuado desempeño en su uso. Como ya se mencionó anteriormente, para que la porcelana triaxial pueda ser usada como aislador eléctrico debe cumplir con varios requisitos y uno de estos es que debe de tener una porosidad casi nula. En la tabla 7 se muestran los resultados de la densidad en bulto, porosidad aparente y la absorción de agua de las muestras porcelánicas.

En la tabla 7 se muestran los valores de densidad y porosidad de las probetas porcelánicas con la inserción de nH. Como podemos observar la densidad no presenta cambios notables en comparación con la probeta base.

Las probetas presentaron un valor promedio de densidad en bulto de  $2.38 \text{ g/cm}^3$ , valor que se encuentra dentro de los valores aceptables para una porcelana triaxial de grado eléctrico perteneciente al grupo C110 según la IEC 60672-1, el cuál debe ser superior al  $2.2 \text{ g/cm}^3$



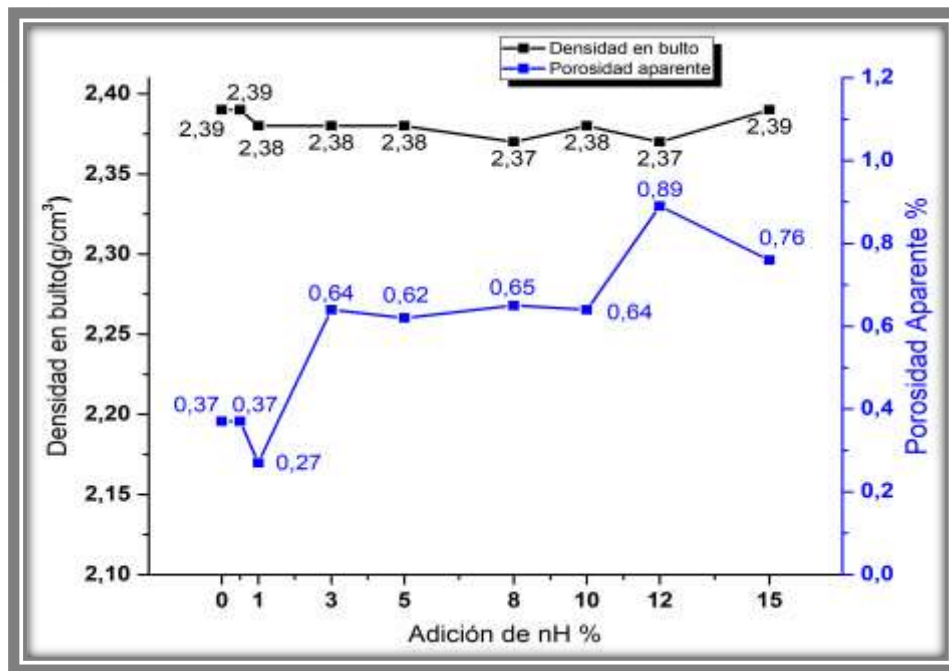
**Tabla 7** Resultados de las propiedades físicas de las probetas porcelánicas.

Formulaciones	Densidad en bulto (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad aparente (%)	Absorción de agua (%)
A	2.39	0.37	0.16
B	2.39	0.37	0.15
C	2.38	0.27	0.11
D	2.38	0.64	0.27
E	2.38	0.62	0.26
F	2.37	0.65	0.27
G	2.38	0.64	0.26
H	2.37	0.89	0.38
I	2.39	0.76	0.32

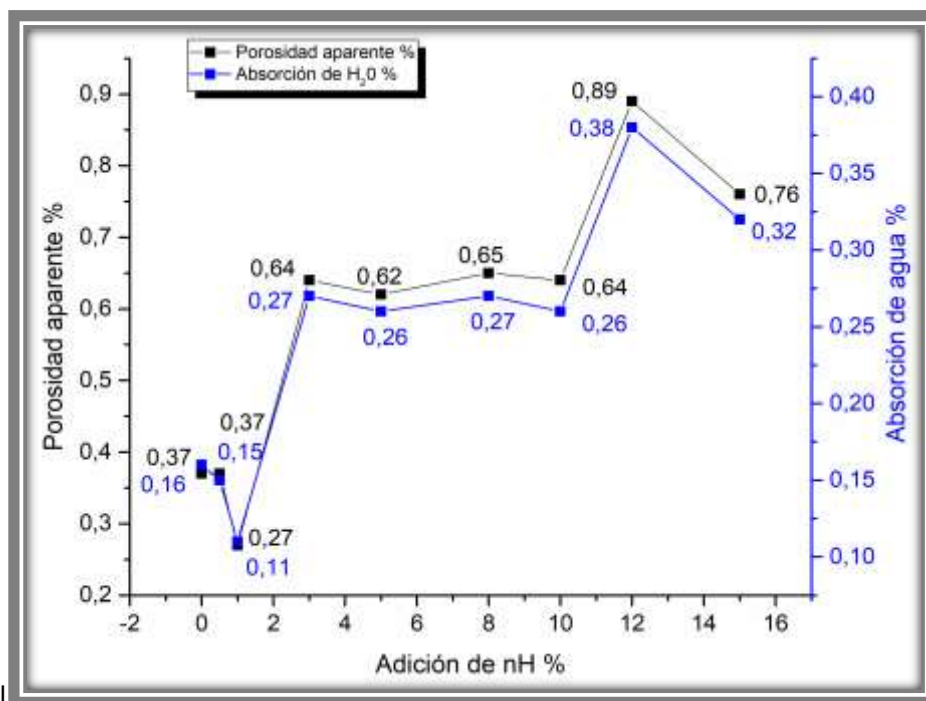
En base a los resultados de la figura 30, la porosidad aparente de las probetas porcelánicas presentó valores bajos, casi cercanos al 0%, valor deseable para este tipo de porcelanas triaxiales de grado eléctrico.

El mejor valor durante la evaluación de esta propiedad estuvo dado para la formulación (C) con el 1% en peso de adición de nH con un valor de 0.27%. El aumento de la porosidad podría estar atribuido a un incremento de la porosidad cerrada debido a la hinchazón, esto ocurre por el O<sub>2</sub> liberado por la reacción de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, la expansión del aire encerrado en los poros [\[\[35\]\]](#) y la deshidratación del OH de la estructura cristalina de la caolinita, pero fue atrapada en los poros cerrados [\[\[41\]\]](#).

De la misma manera la absorción de agua de estas probetas tuvo un comportamiento directamente proporcional en relación con la porosidad aparente como era de esperar, según lo reportado en la bibliografía, como se muestra en la figura 31. Los valores de absorción de agua también se comportaron de manera adecuada siendo la formulación con menor absorción de agua la formulación C con 0.11%.



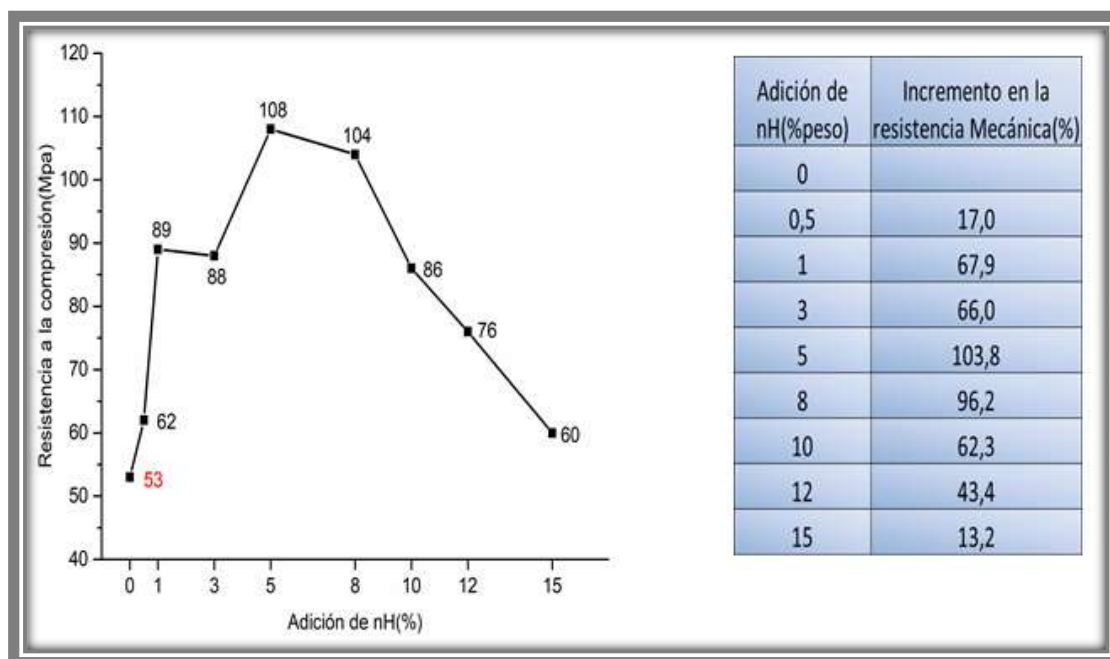
**Figura 30.** Efecto de la incorporación de nH en la densidad en bulto y porosidad aparente de las muestras porcelánicas.



**Figura 31** Efecto de la adición de nH en la porosidad y la absorción de agua en las probetas porcelánicas sinterizadas.

### 4.1.2 Evaluación de las probetas porcelánicas a la resistencia a la compresión en frío (CCS)

En la figura 32 se muestran los resultados de la evaluación de la resistencia a la compresión de las probetas porcelánicas sinterizadas. Se presenta el comportamiento mecánico de la porcelana triaxial silicosa y su relación con el por ciento de adición de las nH.



**Figura 32.** Efecto de la adición de nH en la resistencia mecánica a la compresión de las probetas porcelánicas sinterizadas y su porcentaje de mejora respecto a la muestra base.

Como se puede observar en la figura 32 de acuerdo con los resultados obtenidos, se demostró el concepto de mejora del desempeño mecánico de la porcelana triaxial silicosa, al agregarle las nH en la muestra base.

La resistencia a la compresión aumento en cada una de las muestras evaluadas, siendo la formulación con el 5% en peso de adición de nH la que presentó el mejor comportamiento con un valor de 108 MPa con un incremento del 103.8% en comparación con la probeta base.

Todas las formulaciones presentaron un mejoramiento en la resistencia a la compresión con respecto a la formulación base incrementando desde 13.2 % para la formulación con el 15% en peso de inserción de nH.

Este aumento en la resistencia mecánica puede ser explicado por el aumento de la fase mulita a medida que incrementó la inserción de las nH según el análisis de fases por DRX mostrado en la figura 33, así mismo también puede ser debido al entrelazamiento de las agujas de mulita secundaria (tipo II y tipo III) como lo indica la hipótesis de reforzamiento de la mulita [\[\[75\]\]](#), como podemos observar en las imágenes de SEM de la figura 38. De la misma manera podemos observar como a partir de la concentración del 8% en peso de nH comienza un descenso en la resistencia a la compresión, debido al aumento de la porosidad en las muestras porcelánicas y a una posible baja dispersión de las nano partículas, donde podríamos encontrar aglomerados de mulita y no una dispersión por toda la muestra porcelánica.

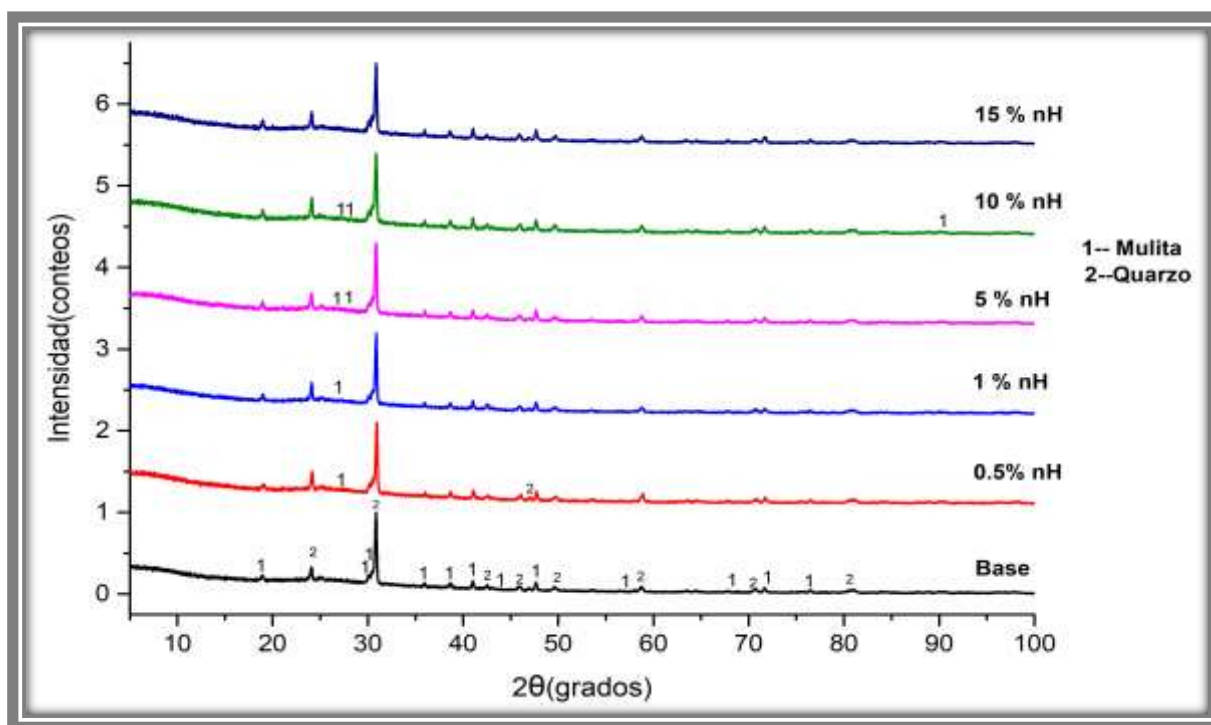
## 4.2 Análisis microestructural

Mediante el análisis de difracción de rayos-X se obtuvieron los difractogramas de cada una de las muestras porcelánicas sinterizadas determinando las fases mineralógicas presentes en cada formulación.

En la figura 33 se muestra el análisis de las muestras porcelánicas luego del proceso de sinterización.

Se puede observar que el patrón de difracción de la formulación base está compuesta por dos fases principales cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ).

Así mismo, se observó en los patrones de difracción de las demás muestras, a medida que la concentración de nanopartículas aumentó, las intensidades de los picos de mulita tuvieron un ascenso y los de cuarzo disminuyeron.



**Figura 33.** Patrón de difracción de las formulaciones porcelánicas luego de la sinterización (base, B, C, E, G, I).

A partir de la formulación con el 0.5 % de adición se muestra la presencia de nuevos picos de mulita, debido a la reacción de las nanopartículas con el líquido feldespático, debido a que estas nanopartículas presentan un menor tamaño y una mayor área superficial en comparación con la arcilla utilizada de forma micrométrica.

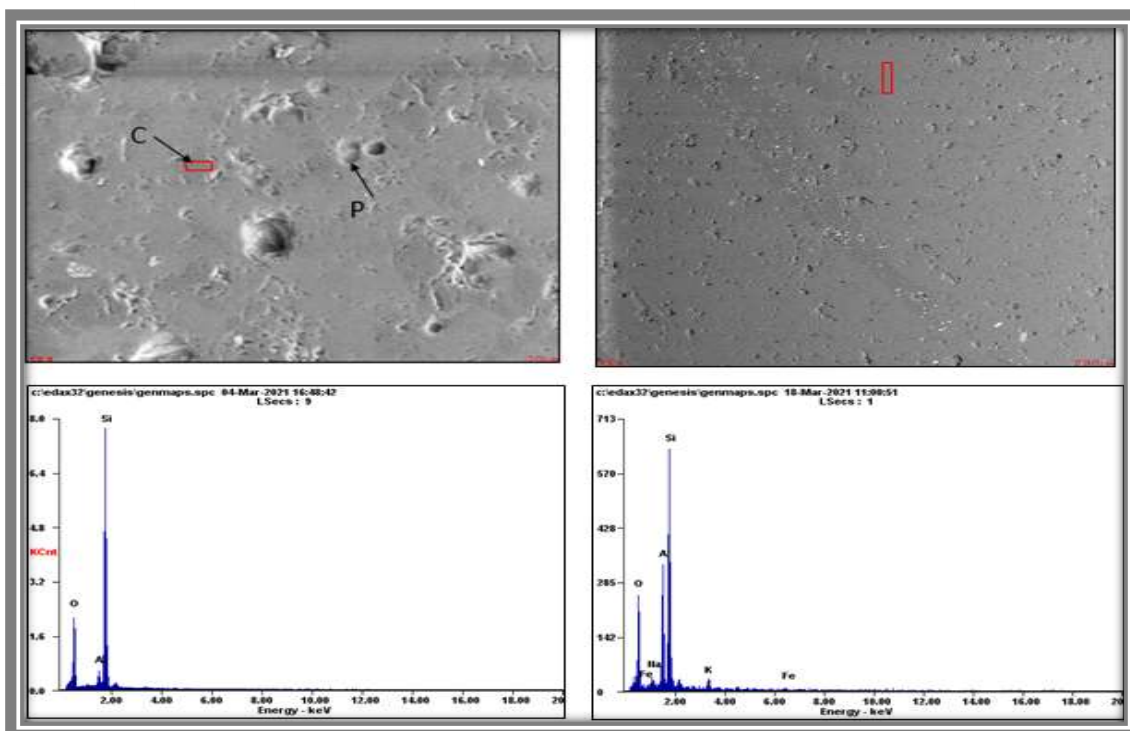
#### 4.2.1 Microestructura de las muestras porcelánicas

Para el análisis microestructural de las probetas porcelánicas luego del proceso de sinterización, se realizó una caracterización para observar las fases presentes que la conforman permitiéndonos determinar la influencia de la adición de los nano-tubos de arcilla en las propiedades finales de la porcelana triaxial silicosa.

En la figura 34 se muestra la micrografía de la probeta porcelánica base, donde se aprecia una microestructura formada principalmente, por granos de cuarzo embebidos en una fase vítrea, y la presencia de poros así también como las grietas características alrededor de los granos de cuarzo.

Estas microgrietas que están alrededor de los granos de cuarzo, es debido a la relajación de esfuerzos mecánicos debido a la diferencia de los coeficientes de expansión térmica entre estas dos fases [34].

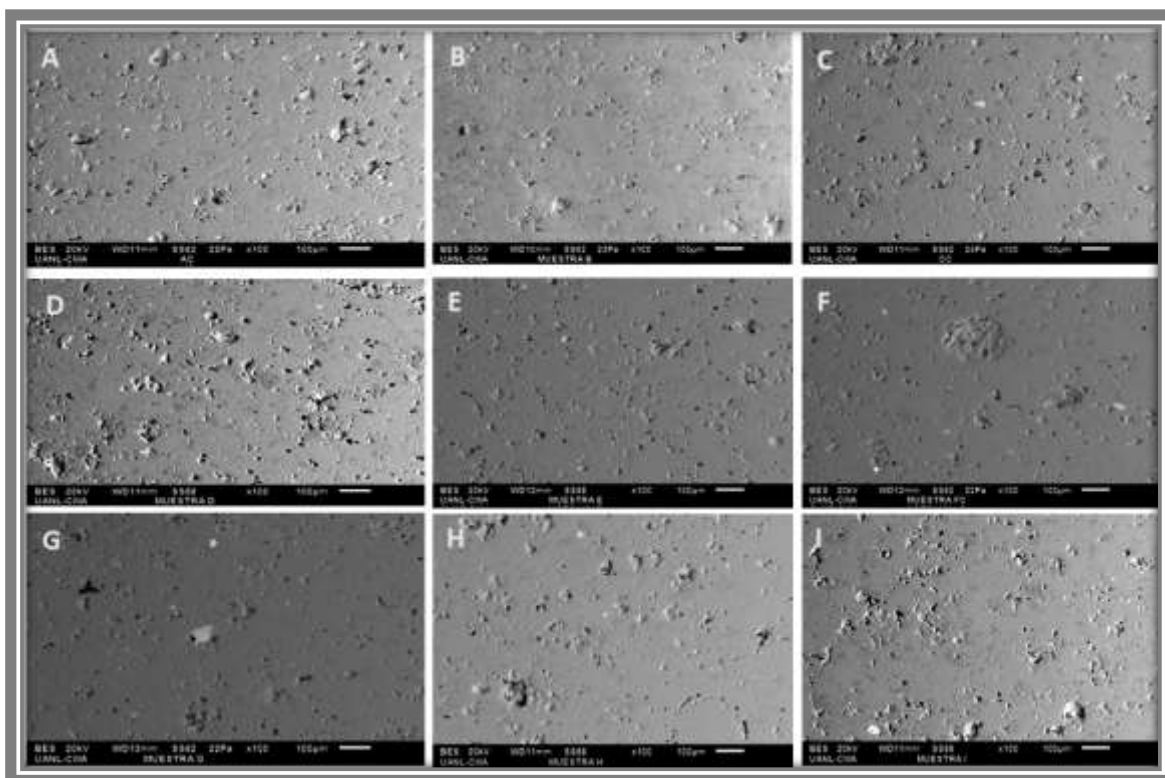
De la misma manera se realizaron EDS para corroborar que estábamos en presencia de las fases encontradas en la microestructura. En la figura 34 se muestra el espectro de la fase vítrea(derecha) donde se identificaron el silicio, aluminio, potasio, sodio y en menor cantidad hierro, elementos característicos de la fase vítrea, mientras que para la fase de cuarzo(izquierda) se encontró silicio como fase principal.



**Figura 34.** Microestructura de la muestra porcelánica base a 20  $\mu\text{m}$ , C= granos de cuarzo, P= Poros(izquierda) y fase vítrea a la derecha a 200  $\mu\text{m}$ . Análisis de EDS en la microestructura de la muestra base: granos de cuarzo (izquierda) y fase vítrea(derecha).

En la figura 35 se muestran las imágenes de la microestructura correspondientes a las muestras sinterizadas de todas las formulaciones porcelánicas a una magnificación de 100x donde se observa la evolución de estas microestructuras con el aumento en la inserción de las nH, se observan las dos fases principales mencionadas anteriormente cuarzo y fase amorfa, con una diferencia de color una gris oscuro(cuarzo) y otra más clara (fase amorfa), se puede observar una porosidad dispersa por toda la muestra en todas las formulaciones





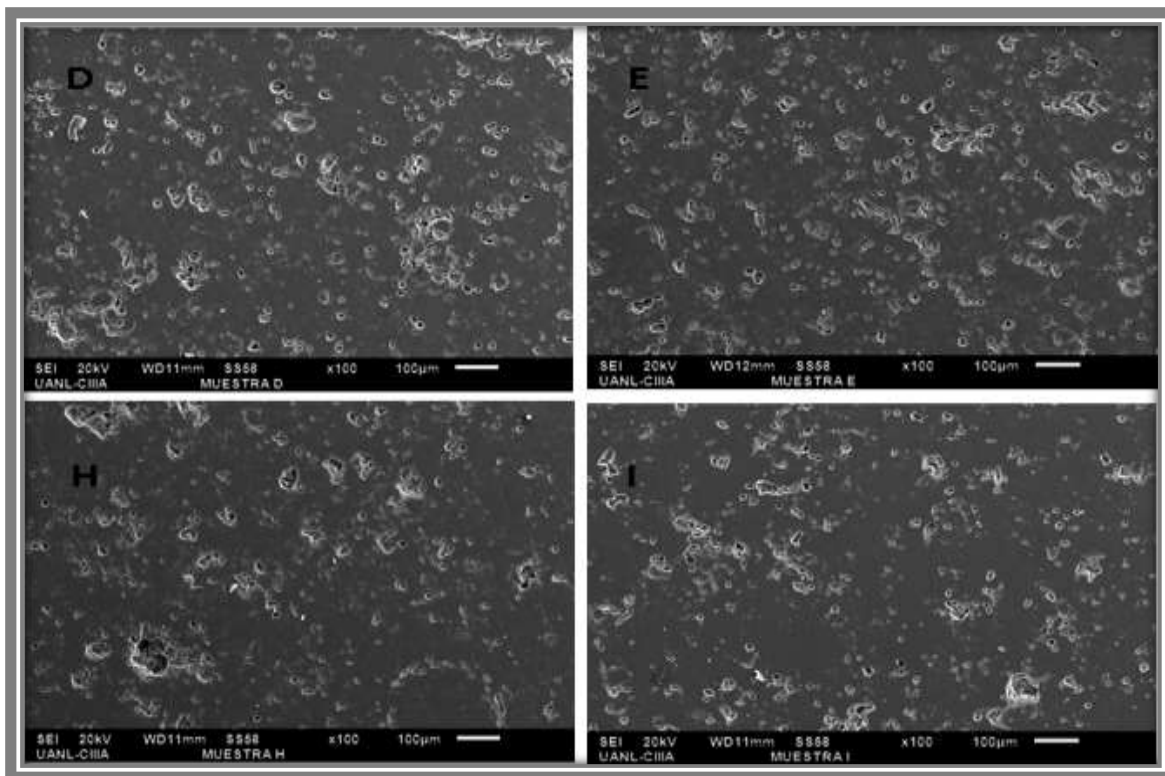
**Figura 35.** Micrografías de la microestructura de todas las formulaciones a una magnificación de 100x.

En la figura 36 se muestra la micrografía de la formulación con el 3, 5, 8 y 15 % en peso de adición de las nH realizada mediante electrones secundarios, donde podemos ver mediante el contraste de la imagen, la evolución microestructural de las muestras dopadas con las nH, se observan los poros de un color gris claro y la fase vítrea más oscura, mientras las más brillantes son impurezas como hierro y titanio, donde observamos que todas las nH reaccionaron con el líquido feldesítico formando parte de la microestructura de la porcelana.

En la formulación E correspondiente al 5 % de adición de nH se observa una porosidad más distribuida y con una morfología mayormente esférica, esta morfología y la cantidad de mulita formada en la microestructura de esta formulación, lo cual puede explicar su mejoramiento en las propiedades mecánicas debido a que la forma, el tamaño y la tendencia de unión entre sí de los poros juegan un papel importante en la resistencia mecánica, los poros

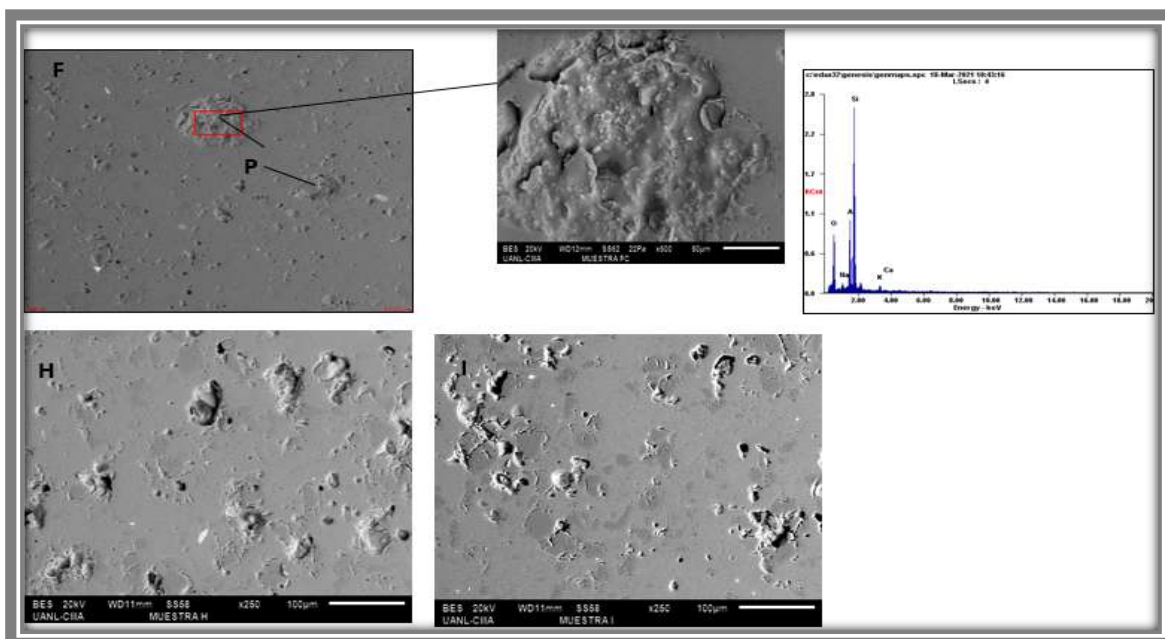


alargados con forma irregular tienen un efecto negativo más elevado en la resistencia mecánica que los poros esféricos [\[\[41\]\]](#).



**Figura 36.** Micrografías de la microestructura de las formulaciones D, E, H, I a una magnificación de 100x.

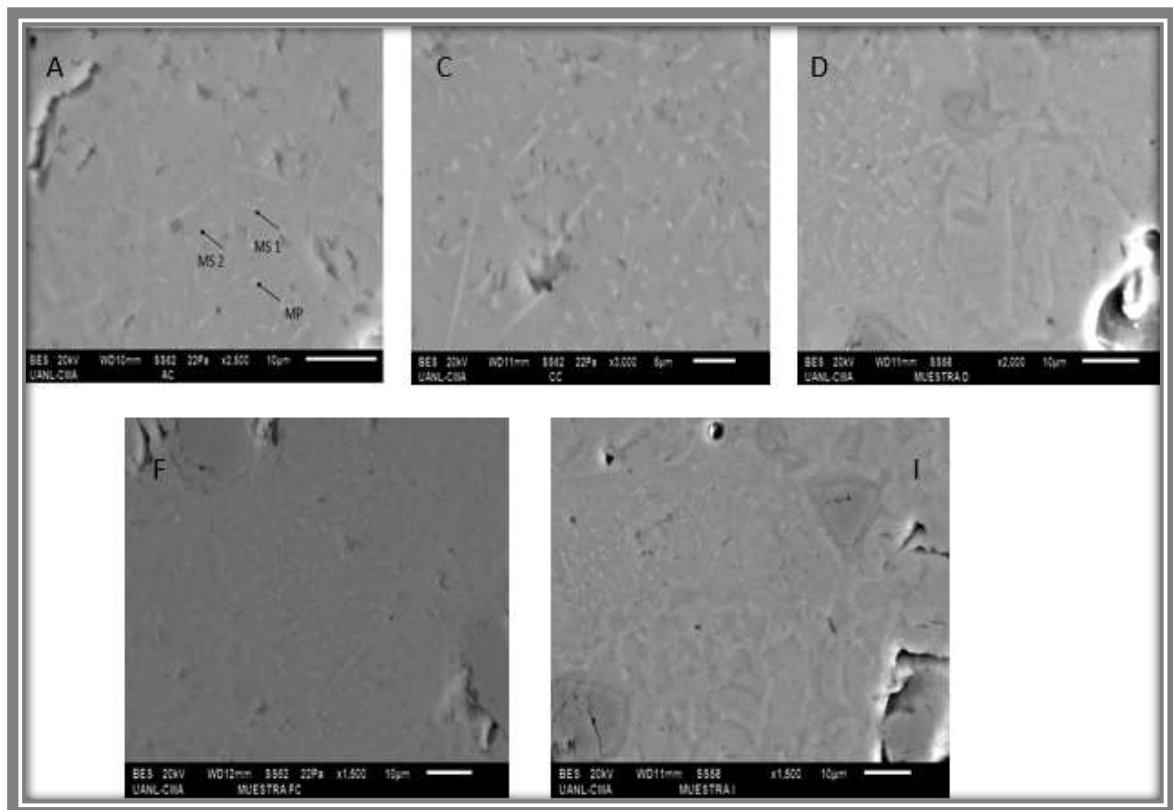
En la figura 37 se pueden observar las micrografías de las formulaciones F, H e I donde se observan los poros interconectados entre sí y con un tamaño superior a los encontrados en hasta la formulación E (5% en peso de adición de nH). En el EDS realizado en el poro de la formulación F se encontraron elementos como silicio, aluminio, potasio y sodio, al quedar atrapados estos elementos evita la reacción y la formación de fases distribuidas en la microestructura, afectando en el fortalecimiento de la microestructura de la matriz porcelánica.



**Figura 37.** Micrografía de las formulaciones F, H, I y EDS de la formulación F (derecha superior), donde P= Poros.

En la figura 38 se observa la evolución de la formación de la fase mulita a una magnificación entre 1500x y 2500x, donde se puede observar la morfología de la fase mulita tanto primaria como secundaria, esta fase podemos identificarlas por su morfología, donde la mulita primaria presenta forma redonda y pequeña y la mulita secundaria en forma de agujas alargadas [2, 32, 78, 79].

A medida que fue incrementando la adición de nH, se puede observar que para cantidades mayores al 8% de adición encontramos mayormente mulita primaria, no siendo así para la mulita secundaria al igual que se observaron pocas agujas de mulita secundaria entrecruzadas, siendo una de las causas del descenso de las propiedades mecánicas de estas formulaciones con alto porcentaje de nH.



**Figura 38.** Evolución de la formación de la fase mulita. Donde: fase mulita primaria = MP y secundaria tipo II = MS1 y mulita secundaria tipo III = MP 2.

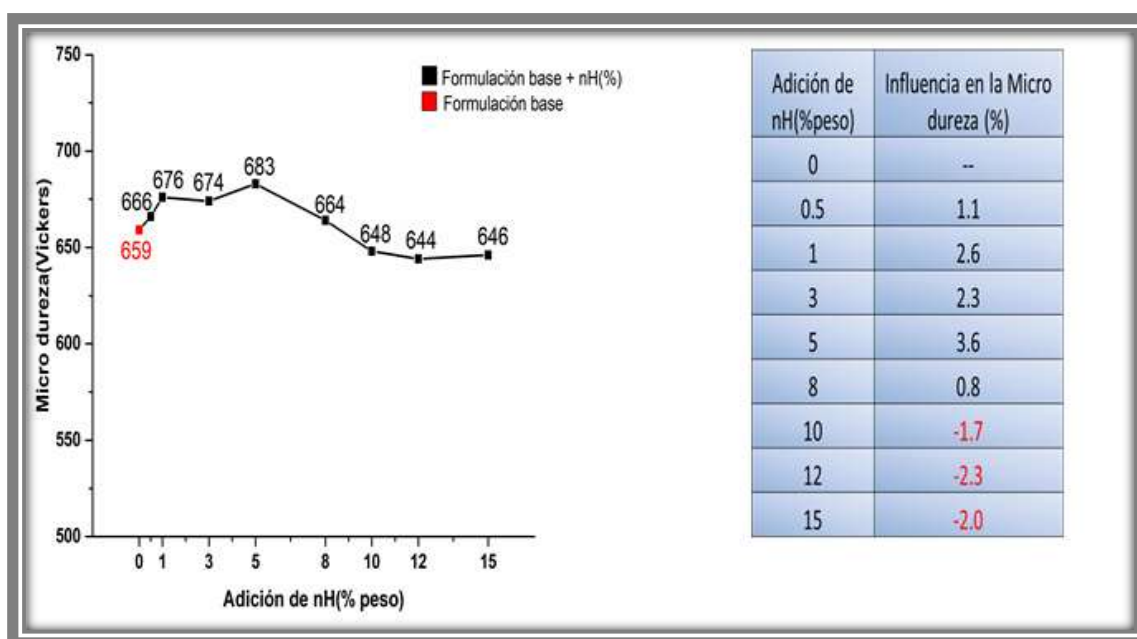
### 4.3 Evaluación de microdureza en las muestras porcelánicas sinterizadas

En la figura 39 se muestran los resultados de la microindentación a las muestras porcelánicas luego del proceso de sinterización, así como el incremento en porcentaje en comparación con la probeta base.

En la gráfica podemos observar el valor de microdureza alcanzado por la formulación base (color rojo) que es de 659 HV. Los valores de microdureza tienen un comportamiento creciente hasta la formulación con el 5% en peso de adición de nH con un valor de 683 HV que representa un incremento del 3.6% respecto a la probeta base.

## CAPÍTULO IV

Después de ser alcanzado el valor máximo se aprecia una disminución en la dureza de las muestras porcelánicas, como lo muestra el resultado alcanzado por la formulación F con el 8 % de adición en peso con un valor de 664 MPa, aunque todavía permanece por encima de la muestra base, las muestras con un mayor por ciento de incorporación de nH (10,12 y 15 %) registraron valores por debajo de la formulación base.

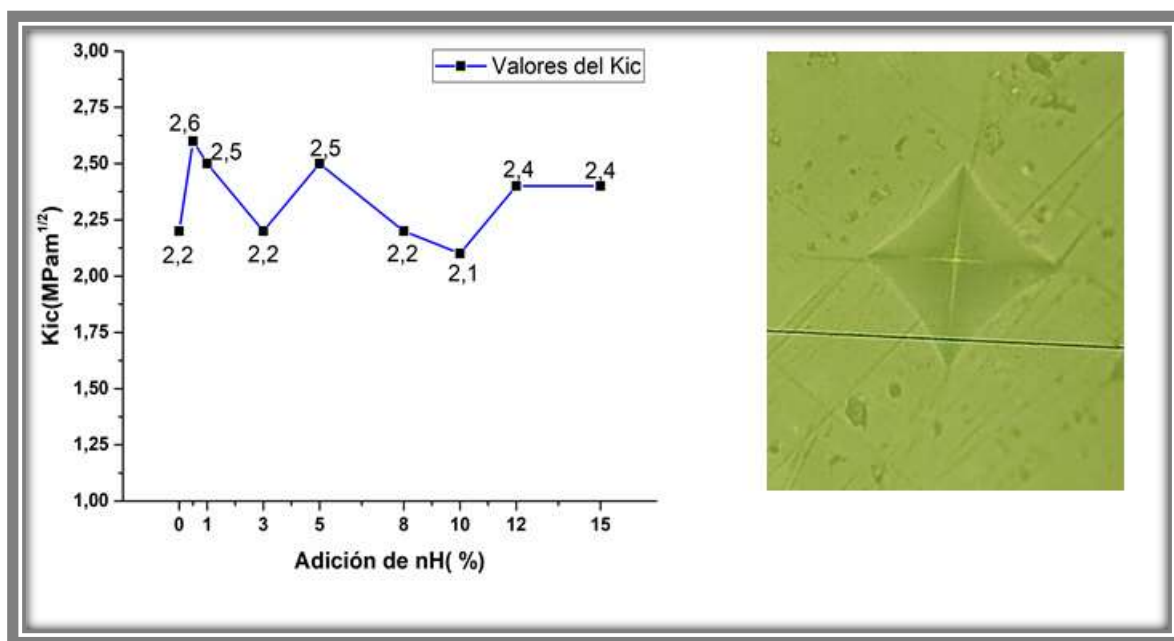


**Figura 39.** Evaluación de la microdureza en las muestras porcelánicas sinterizadas y el incremento en por ciento respecto a la formulación base.

La formulación con el valor más alto de microdureza es la E (5% de adición) siendo la misma que presentó el mejor valor de resistencia a la compresión, lo cual puede indicar que esta formulación presenta una mejor homogenización de la mezcla y distribución de las nH.

#### 4.4 Evaluación de la tenacidad a la fractura ( $K_{Ic}$ ) en las muestras porcelánicas sinterizadas

En la imagen podemos observar que en la indentación se generan grietas radiales o “verticales” del tipo half-penny que aparecen sobre la superficie del material por fuera de la zona plástica y a partir de los vértices de la huella residual por la indentación [77].



**Figura 40.** Evaluación de la tenacidad a la fractura ( $K_{Ic}$ ) de las probetas porcelánicas sinterizadas.

En la figura 40 se observa el comportamiento de las formulaciones porcelánicas a la tenacidad a la fractura mediante indentaciones. Los valores obtenidos de  $K_{Ic}$  son típicos para una porcelana triaxial que oscilan entre 2 a 4 MPam<sup>1/2</sup> [29], donde podemos observar como las formulaciones con el 0,5 , 1 y 5 % en peso de inserción de nH obtuvieron los mejores valores, aunque no existe una variación significativa en comparación con las otras formulaciones.

El comportamiento de la tenacidad a la fractura dependió de algunos factores como el entrelazamiento de los granos (mulita o cuarzo) a través de la grieta que se propaga, una transformación de fase o una microfisuración de los granos alrededor de la punta de la grieta que pueden dar lugar a tensiones que se opongan al avance de la grieta, por lo que se necesitara una mayor tensión para la rotura [38].

## Conclusiones

Mediante este proyecto de investigación se logró determinar la factibilidad de mejora de propiedades de un sistema porcelánico sinterizado a 1250 °C a través de la inserción de nanopartículas arcilla.

Con la incorporación de nH en la formulación de una porcelana triaxial silicosa, no se afectó significativamente en la densidad en bulto de las probetas, aunque si se mejoró la porosidad y la absorción de agua en las muestras porcelánicas sinterizadas obteniendo los mejores valores para la formulación C. Estos valores se mantuvieron dentro de los parámetros establecidos para una porcelana triaxial de grado eléctrico.

Se demostró que con la incorporación de nH en la composición inicial de una porcelana triaxial silicosa, se favorece su desempeño mecánico de resistencia a la compresión en frío (CCS), siendo la formulación con el 5 % en peso con inserción de nH la que mejor comportamiento demostró con un aumento aproximadamente de 103.8% en comparación a la formulación base. De la misma manera esta formulación también presentó el mejor valor de microdureza de 689 MPa par un incremento del 3.6%.

La incorporación de los nano tubos de haloisita favorecieron el reforzamiento mecánico de la microestructura de la matriz porcelánica debido a un aumento en la formación de la fase mulita, a los diferentes coeficientes de expansión térmica entre la mulita y la matriz, este resultado de reforzamiento estuvo influenciado también por la morfología y tamaño de poros.

Los valores de la tenacidad a la fractura K<sub>ic</sub> de las muestras porcelánicas estuvieron en el rango para materiales cerámicos de mulita.

## Recomendaciones

En base a las conclusiones, es importante mencionar las siguientes recomendaciones con el fin de complementar los resultados obtenidos, así como proponer futuros trabajos de investigación en la línea de materiales porcelánicos silicosos dopado con nanopartículas de arcilla.

Realizar un estudio de las propiedades dieléctricas de las muestras porcelánicas con el objetivo de analizar la capacidad aislante de estas.

Determinar la resistencia a la flexión a las probetas porcelánicas sinterizadas mediante el método de 3 puntos.

Realizar análisis térmicos DSC o DTA para analizar las transformaciones ocurren durante el calentamiento de la muestra.

Mediante la técnica de caracterización SEM, realizar un estudio sobre la distribución, morfología y tamaño de poros en todas las muestras.



## Referencias Bibliográficas

- [1] A. G. Verbuch, "Microestructura de una porcelana triaxial," 1967.
- [2] Y. Iqbal and W. E. Lee, "Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain," vol. 27, no. 189015, pp. 3121–3127, 2000.
- [3] W. M. Carty and U. Senapati, "Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior," no. 190529, 1997.
- [4] E. Kivitz, B. Palm, J. G. Heinrich, J. Blumm, and G. Kolb, "Reduction of the porcelain firing temperature by preparation of the raw materials," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 13, pp. 2691–2696, 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.029.
- [5] W. A. Curtin and B. W. Sheldon, "CNT-reinforced ceramics and metals," *Mater. Today*, vol. 7, no. 11, pp. 44–49, 2004, doi: 10.1016/S1369-7021(04)00508-5.
- [6] N. I. Min'ko and V. M. Nartsev, "Nanotechnology in glass materials (review)," *Glas. Ceram. (English Transl. Steklo i Keramika)*, vol. 65, no. 5–6, pp. 148–153, 2008, doi: 10.1007/s10717-008-9048-8.
- [7] F. Sanchez and K. Sobolev, "Nanotechnology in concrete - A review," *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 11, pp. 2060–2071, 2010, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014.
- [8] K. Cui, Y. Zhang, T. Fu, J. Wang, and X. Zhang, "Toughening mechanism of mullite matrix composites: A review," *Coatings*, vol. 10, no. 7, 2020, doi: 10.3390/coatings10070672.
- [9] B. Bhushan, Y. C. Jung, and K. Koch, "Self-Cleaning Efficiency of Artificial Superhydrophobic Surfaces," no. 2, pp. 3240–3248, 2009, doi: 10.1039/b818940d.
- [10] W. Li, Y. Li, and X. Wang, "Nano-TiO<sub>2</sub> Modified Super-hydrophobic Surface Coating for Anti-ice and Anti-flashover of Insulating Layer."
- [11] L. H. Meyer, S. H. L. Cabral, G. E. Cardoso, M. R. De Lima, and F. H. Molina, "Use of nanosilica in silicone rubber coatings for ceramic insulators in coastal areas - Field results," *Conf. Rec. IEEE Int. Symp. Electr. Insul.*, pp. 676–679, 2008, doi: 10.1109/ELINSL.2008.4570421.
- [12] J. Varner and F. Lambert, "Superhydrophobic Coating for Polymer Insulators Developed By Neetrac / Georgia Tech," *Present. given Dur. IEEE Power Eng. Soc. Gen. Meet.*, 2008.
- [13] O. Y. Zadorozhnaya, O. V Tiunova, A. A. Bogaev, T. A. Khabas, Y. K. Nepochatov, and A. V Shkodkin, "EFFECT OF ADDING NANOSIZE ZrO<sub>2</sub> AND COMPACTION

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

PROCESSING PARAMETERS ON PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND ZrO<sub>2</sub>,” vol. 54, no. 5, pp. 392–396, 2014.

- [14] J. E. Contreras, “Influencia de nano óxidos cerámicos sobre la microestructura y propiedades de una porcelana triaxial,” Universidad Autónoma de Nuevo León, 2014.
- [15] D. A. Alonso-De la Garza *et al.*, “Effect of nano-TiO<sub>2</sub> content on the mechano-physical properties of electro-technical porcelain,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 254, no. June, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123469.
- [16] J. Garcia Vicente and A. Garcia Verbuch, “La Halosita, Materia Prima Cerámica,” *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 1, no. 8, pp. 531–538, 1962, [Online]. Available: <http://boletines.secv.es/upload/20120210120335.196201531.pdf>.
- [17] C. A. Harpers, *Handbooks of ceramics, glasses, and diamonds*. 2001.
- [18] “Curso de Fundamentos de Ciencia de Materiales.” [http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm14/fcm14\\_3.html](http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm14/fcm14_3.html).
- [19] B. William, “A General History of Porcelain,” 1921.
- [20] C. C. TRBISCA, “A historical sketch of the electrical porcelain industry in america,” pp. 312–314, 1895.
- [21] S. Catarina, “Development of triaxial porcelanas sintered in reduction atmosphere,” no. November, 2015, doi: 10.13140/RG.2.1.4042.1844.
- [22] T. N. Mcvay, “Physical-chemical reactions in firing whiteware\*,” pp. 195–197, 1936, [Online]. Available: doi: 10.1111/j.1151-2916.1936.tb19821.x%0Aurl.
- [23] D. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 3ra Editio. ITP.
- [24] GeologíaWeb, “No Title.” <https://geologiaweb.com/minerales/feldespatos/>.
- [25] K. Schuller, “REACTIONS BETWEEN MULLITE AND THE GLASSY PHASE IN PORCELAIN,” p. 552, 1964.
- [26] N. O. Kiyoshi Okada, “Characterization of Spinel Phase Formed in the Kaolin-Mullite Thermal Sequence,” vol. 253, no. October, pp. 251–253, 1986.
- [27] A. K. Chakraborty, *Phase Transformation of Kaolinite Clay*. 2014.
- [28] H. Schneider, J. Schreuer, and B. Hildmann, “Structure and properties of mullite-A review,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 2, pp. 329–344, 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.017.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [29] J. Anggono, "Mullite Ceramics: Its Properties Structure and Synthesis," *Mullite Ceram. Its Prop. Struct. Synth.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, 2005, doi: 10.9744/jtm.7.1.pp.1-10.
- [30] P. A. Ospina Gómez, "Influencia de la adición o aumento en la cantidad de mullita en la resistencia a la flexión de una pasta de porcelana eléctrica comercial," p. 156, 2016, [Online]. Available: <http://www.bdigital.unal.edu.co/51327/>.
- [31] J. Martín-Márquez, J. M. Rincón, and M. Romero, "Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 7, pp. 1599–1607, 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.002.
- [32] M. N. Rahaman, "Ceramic processing and sintering, second edition," *Ceram. Process. Sintering, Second Ed.*, pp. 1–875, 2017, doi: 10.1201/9781315274126.
- [33] J. Pelleg, *Mechanical Properties of Ceramics*, vol. 213. Springer International Publishing Switzerland, 2014.
- [34] G. Stathis, A. Ekonomakou, C. J. Stournaras, and C. Ftikos, "Effect of firing conditions , filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain," vol. 24, pp. 2357–2366, 2004, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.07.003.
- [35] P. W. Olupot, S. Jonsson, and J. K. Byaruhanga, "Development and characterisation of triaxial electrical porcelains from Ugandan ceramic minerals," *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 4, pp. 1455–1461, 2010, doi: 10.1016/j.ceramint.2010.02.006.
- [36] L. MATTYASOVSKY-ZSOLNAY, "Mechanical Strength of Porcelain," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 299–306, 1957, doi: 10.1111/j.1151-2916.1957.tb12626.x.
- [37] S. ANDERSON and D. D. KIMPTON, "Interference Films on Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 5, pp. 141–145, 1951, doi: 10.1111/j.1151-2916.1951.tb11623.x.
- [38] Y. Xie, Y. Meng, S. Liu, G. Gong, Z. Wu, and Z. Yin, "Fabrication and microstructure investigation of ultra-high-strength porcelain insulator," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, pp. 3043–3049, 2012.
- [39] S. Maity and B. K. Sarkar, "Development of High-Strength Whiteware Bodies," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 16, no. 10, pp. 1083–1088, 1996, doi: 10.1016/0955-2219(96)00033-7.
- [40] S. Kumar, "Effect of Glass - Ceramics and Sillimanite Sand Additions on Microstructure and Properties of Porcelain," *Ceram. Int.*, vol. 18, 1992.
- [41] O. I. Ece and Z. Nakagawa, "Bending strength of porcelains," vol. 28, pp. 131–

140, 2002.

- [42] A. De Noni, D. Hotza, V. Cantavella, and E. Sanchez, "Effect of quartz particle size on the mechanical behaviour of porcelain tile subjected to different cooling rates & , &&," vol. 29, pp. 1039–1046, 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.052.
- [43] S. Hong, W. Cermignani, and G. L. Messing, "Anisotropic Grain Growth in Seeded and B , O , -doped Diphasic Mullite Gels," vol. 16, pp. 133–141, 1996.
- [44] M. G. N. C. Barry Carter, "Ceramic Materials\_ Science and Engineering (2007, Springer)."
- [45] S. P. Chaudhuri and P. Sarkar, "Dielectric behaviour of porcelain in relation to constitution," *Ceram. Int.*, vol. 26, no. 8, pp. 865–875, 2000, doi: 10.1016/S0272-8842(00)00029-8.
- [46] "IEC 60672-3. Ceramic and glass insulating materials- Part 3: Specifications for individual materials," 1997.
- [47] K. D. Peter, "Chemistry of electronic ceramic materials," p. 540, 1991.
- [48] A. Merga, H. C. A. Murthy, E. Amare, K. Ahmed, and E. Bekele, "Fabrication of electrical porcelain insulator from ceramic raw materials of Oromia region, Ethiopia," *Heliyon*, vol. 5, no. 8, p. e02327, 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02327.
- [49] N. S. Mehta, P. Kumar, P. Tripathi, and R. Pyare, "Influence of alumina and silica addition on the physico-mechanical and dielectric behavior of ceramic porcelain insulator at high sintering," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1016/j.bsecv.2017.11.002.
- [50] E. G. Alvarez, "ESTUDIO Y USO DE LOS RIPIOS DE IGNIMBRITA Y CAOLÍN COMO MATERIA PRIMA PARA LA FABRICACIÓN DE AISLADORES DE MEDIANA TENSIÓN," 2019.
- [51] A. Rodríguez and C. J. Ni, "In fl uence of incorporation of fi red porcelain scrap as partial replacement of quartz on properties of an electrical porcelain," vol. 233, pp. 501–509, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.05.403.
- [52] S. K. Daas Bhattacharyya, Sunipa and N. K. Mitra, "Effect of titania on fired characteristics of triaxial porcelain," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 5, pp. 445–452, 2005, doi: 10.1007/BF02711234.
- [53] N. Montoya, F. J. Serrano, M. M. Reventós, J. M. Amigo, and J. Alarcón, "Effect of TiO<sub>2</sub> on the mullite formation and mechanical properties of alumina porcelain," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 4, pp. 839–846, 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.10.009.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [54] Z. D. Taszic, "Improving the microstructural and physical properties of alumina electrical porcelain with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> and ZnO additives," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 21, pp. 5693–5701, 1993.
- [55] Boch Philippe and N. Jean-Claude, *Ceramic Materials. Processes, Properties and Applications*, vol. 6, no. 11. 2001.
- [56] F. Handle, *Extrusion in Ceramics*. Muhclacker: Springer, 2009.
- [57] J. . PÉREZ and M.ROMERO, "MICROSTRUCTURE AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF PORCELAIN STONEWARE TILES MOULDED AT DIFFERENT PRESSURE AND THICKNESSES," vol. 40, pp. 1365–1377, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.07.018.
- [58] E. E. Gültekin, "The effect of heating rate and sintering temperature on the elastic modulus of porcelain tiles," 2017, doi: 10.1016/j.ultras.2017.06.005.
- [59] P. W. Olupot, S. Jonsson, and J. K. Byaruhanga, "Study of Glazes and Their Effects on Properties of Triaxial Electrical Porcelains from Ugandan Minerals," vol. 19, no. November, pp. 1133–1142, 2010, doi: 10.1007/s11665-010-9597-1.
- [60] J. Martín-Márquez, J. M. Rincón, and M. Romero, "Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 8, pp. 1867–1873, 2008, doi: 10.1016/j.ceramint.2007.06.006.
- [61] J. J. Ramsden, "What is nanotechnology?," no. March 2005, 2018, doi: 10.4024/N03RA05/01.01.
- [62] A. Nouailhat, *An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*. .
- [63] J. Yang, J. Wu, P. Rao, C. Xin, and D. Chen, "The Influence of Nanosized Leucite on Dental Porcelain Properties," vol. 283, no. 2005, pp. 1605–1608, 2007, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.280-283.1605.
- [64] H. A. Rodríguez-Quirós and H. F. Casanova-Yepes, "Effect of the functionalization of silica nanoparticles as a reinforcing agent on dental composite materials," *Rev. Fac. Ing.*, vol. 1, no. 75, pp. 36–44, 2015, doi: 10.17533/udea.redin.n75a05.
- [65] A. Nevarez-rascon, A. Aguilar-elguezabal, E. Orrantia, and M. H. Bocanegra-bernal, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(w)–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(n)–ZrO<sub>2</sub> (TZ-3Y)<sub>n</sub> multi-scale nanocomposite: An alternative for different dental applications?," *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 2, pp. 563–570, 2010, doi: 10.1016/j.actbio.2009.06.029.
- [66] R. Morena, P. E. Lockwood, L. Evans, and C. W. Fairhurst, "Toughening of Dental Porcelain by Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Additions," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, no. 4, p. C-75-C-77, 1986, doi: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb04756.x.
- [67] F. Belnou, D. Goeuriot, P. Goeuriot, and F. Valdivieso, "Nanosized alumina from boehmite additions in alumina porcelain. Part 2: Effect on material properties,"

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

*Ceram. Int.*, vol. 33, no. 7, pp. 1243–1249, 2007, doi: 10.1016/j.ceramint.2006.03.031.

- [68] J. Zhuang *et al.*, “A novel application of nano anticontamination technology for outdoor high-voltage ceramic insulators,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 7, no. SUPPL. 1, pp. 46–53, 2010, doi: 10.1111/j.1744-7402.2009.02395.x.
- [69] O. A. Desouky, E. Belal, S. M. A. El Gamal, and M. A. A. Allah, “Improving the insulating and physical characteristics of HV porcelain dielectric materials using nano - silica,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, no. 0123456789, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03815-8.
- [70] S. A. Shakrani, A. Ayob, M. Asri, and A. Rahim, “A Review of Nanoclay Applications in the Pervious Concrete Pavement,” vol. 020049, 2017, doi: 10.1063/1.5002243.
- [71] L. Peña-parás and J. A. Sánchez-fernández, “Nanoclays for Biomedical Applications Nanoclays for Biomedical Applications,” no. November, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-48281-1.
- [72] C. S. Bonifacio Maria A , Gentile Piergiorgio , Ferreira Ana M, “Insight Into Halloysite Nanotubes-Loaded Gellan Gum Hydrogels For Soft Tissue Engineering Applications,” *Carbohydr. Polym.*, 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.01.064.
- [73] B. D. Shah, P. Maiti, D. D. Jiang, C. A. Batt, and E. P. Giannelis, “Effect of Nanoparticle Mobility on Toughness of Polymer Nanocomposites \*\*,” no. 5, pp. 525–528, 2005, doi: 10.1002/adma.200400984.
- [74] J. Meza, “ESTIMACIÓN DE LA TENACIDAD A LA FRACTURA MEDIANTE EL MÉTODO DE INDENTACIÓN,” 2003.
- [75] W. Carty, “Porcelain—Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior,” no. January 2005, pp. 2–20, 2020, doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02290.x.
- [76] C. Sanchez Conde, “La mullita y su identificación en materiales cerámicos,” 1966.
- [77] D. Rodriguez, “Correlación de la microestructura con la tenacidad a la fractura en recubrimientos de barrera térmica (TBC) para aplicaciones en turbinas a gas,” pp. 22–23, 2013.



## Listado de Figuras

<b>Figura 1.</b> Principales empresas dentro del estado dedicadas a la producción de cerámicos. _____	4
<b>Figura 2.</b> Ubicación de las composiciones correspondientes de productos de arcilla típicos, en el diagrama arcilla-sílice-feldespato [18]. _____	12
<b>Figura 3.</b> Muestra de los diferentes aislantes eléctricos usados a) madera, b) mica, c) ebonita (caucho endurecido), vidrios entre otros. _____	13
<b>Figura 4.</b> Tipos de aisladores eléctricos de porcelana usados actualmente _____	14
<b>Figura 5.</b> Diagrama de fases entre óxidos de una porcelana triaxial[1]. _____	15
<b>Figura 6.</b> Expansión del cuarzo $\alpha$ a cuarzo $\beta$ en comparación con el vidrio, en el cuarzo se observa una transformación brusca[23]. _____	21
<b>Figura 7.</b> Esquema de las principales reacciones de la formación micro estructural de la porcelana.[14, 2, 3]. _____	22
<b>Figura 8.</b> Representación esquemática de la evolución microestructural una porcelana triaxial a una temperatura de 600-1500°C [2]. _____	24
<b>Figura 9.</b> Morfología de la fase mulita en una microestructura de una porcelana triaxial sinterizada a 1250 °C.[31] _____	25
<b>Figura 10.</b> Esquema de la importante relación microestructura-propiedades-composición química en la fabricación de cerámicos [32]. _____	26
<b>Figura 11.</b> Evolución de la porosidad intragranular e intergranular durante el prensado[55]. _____	39
<b>Figura 12.</b> Secuencia de pasos para realizar el proceso de conformado por presión uniaxial. _____	40
<b>Figura 13.</b> Imagen de referencia de un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X (FRX). _____	51
<b>Figura 14.</b> Equipo de difracción de rayos-X marca Empyrean de PANalytical. _____	52
<b>Figura 15.</b> Análisis de difracción de rayos X de la sílice. _____	53
<b>Figura 16.</b> Análisis de difracción de rayos X de la arcilla. _____	54
<b>Figura 17.</b> Análisis de difracción de rayos X del caolín. _____	54
<b>Figura 18.</b> Análisis de difracción de rayos X del feldespato sódico. _____	55
<b>Figura 19.</b> Análisis de difracción de rayos X de la nano-haloisita _____	56
<b>Figura 20.</b> Análisis morfológico de los nano-tubos de haloisita mediante SEM. _____	56
<b>Figura 21.</b> Imagen proporcionada por el proveedor de las nano haloisita. _____	57
<b>Figura 22.</b> Muestras porcelánicas conformadas por prensado uniaxial. _____	60

## LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

<b>Figura 23.</b> Probetas porcelánicas antes de entrar al horno para su sinterizado. _____	61
<b>Figura 24.</b> Proceso para la obtención de las probetas porcelánicas. _____	61
<b>Figura 25</b> Recipiente donde se colocaron las probetas experimentales (izquierda) y balanza y aditamento para el peso suspendido (derecha). _____	63
<b>Figura 26</b> Equipo utilizado para la prueba de resistencia mecánica a la compresión (izquierda) y probeta fracturada después de la prueba (derecha). _____	65
<b>Figura 27.</b> Equipo utilizado para la microscopía electrónica de barrido (SEM). _____	66
<b>Figura 28.</b> Equipo utilizado para recubrir las probetas con oro marca Quorum Q150R ES. _____	67
<b>Figura 29.</b> Microindentador utilizado para la medición de la dureza Vickers y Kic (izquierda) y configuración característica de la huella realizada por el indentador (derecha). _____	69
<b>Figura 30.</b> Efecto de la incorporación de nH en la densidad en bulto y porosidad aparente de las muestras porcelánicas. _____	72
<b>Figura 31</b> Efecto de la adición de nH en la porosidad y la absorción de agua en las probetas porcelánicas sinterizadas. _____	72
<b>Figura 32.</b> Efecto de la adición de nH en la resistencia mecánica a la compresión de las probetas porcelánicas sinterizadas y su porcentaje de mejora respecto a la muestra base. _____	73
<b>Figura 33.</b> Patrón de difracción de las formulaciones porcelánicas luego de la sinterización (base, B, C, E, G, I). _____	75
<b>Figura 34.</b> Microestructura de la muestra porcelánica base a 20 $\mu\text{m}$ , C= granos de cuarzo, P= Poros(izquierda) y fase vítrea a la derecha a 200 $\mu\text{m}$ . Análisis de EDS en la microestructura de la muestra base: granos de cuarzo (izquierda) y fase vítrea(derecha). _____	77
<b>Figura 35.</b> Micrografías de la microestructura de todas las formulaciones a una magnificación de 100x. _____	78
<b>Figura 36.</b> Micrografías de la microestructura de las formulaciones D, E, H e I a una magnificación de 100x. _____	79
<b>Figura 37.</b> Micrografía de las formulaciones F, H, I y EDS de la formulación F (derecha superior), donde P= Poros. _____	80
<b>Figura 38.</b> Evolución de la formación de la fase mulita. Donde: fase mulita primaria = MP y secundaria tipo II = MS1 y mulita secundaria tipo III = MP 2. _____	81
<b>Figura 39.</b> Evaluación de la microdureza en las muestras porcelánicas sinterizadas y el incremento en por ciento respecto a la formulación base _____	82



## LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

**Figura 40.** *Evaluación de la tenacidad a la fractura ( $K_{Ic}$ ) de las probetas porcelánicas sinterizadas.*\_\_\_\_\_83

## Listado de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Valores de resistencia mecánica para diferentes tipos de porcelana eléctrica IEC 60672-2. _____	30
<b>Tabla 2.</b> Valores de resistencia dieléctrica de algunos materiales cerámicos[44]. ____	32
<b>Tabla 3.</b> Valores dieléctricos permisibles para los diferentes tipos de porcelana triaxial[45] _____	33
<b>Tabla 4.</b> Materias primas utilizadas en las pruebas y sus principales características	50
<b>Tabla 5.</b> Composición química de las materias primas. _____	51
<b>Tabla 6.</b> Formulaciones experimentales a escala laboratorio para la investigación ____	58
<b>Tabla 7</b> Resultados de las propiedades físicas de las probetas porcelánicas. _____	71